JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER



JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA, M. DELBRÜCK-BERLIN, O. DOELTZ-CLAUSTHAL, J. M. EDER-WIEN, P. FRIEDLAENDER-WIEN, C. HAEUSSERMANN-STUTTGART, A. HERZFELD-BERLIN, F. W. KÜSTER-CLAUSTHAL, W. KÜSTER-TÜBINGEN, J. LEWKOWITSCH-LONDON, A. MORGEN-HOHENHEIM, F. QUINCKE-LEVERKUSEN, A. WERNER-ZÜRICH

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG

XII. JAHRGANG 1902

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1903

VORWORT.

Der zwölfte Jahrgang des Jahrbuches der Chemie weist wieder einige Veränderungen in der Liste der Mitarbeiter auf. Das Kapitel anorganische Chemie, dessen Bearbeitung Herr Prof. Muthmann infolge Überhäufung mit Berufsgeschäften abgeben mußte, hat Herr Prof. Alfred Werner in Zürich zu übernehmen die Güte gehabt. — Herr Prof. Haeussermann sah sich genötigt, seine Berichterstattung auf die Brenn- und Explosivstoffe zu beschränken; die Bearbeitung der anorganisch-chemischen Technik ist auf Herrn Dr. Fr. Quincke in Leverkusen übergegangen. — Außerdem ist das Kapitel Teer- und Farbenchemie in zwei Teile geteilt worden, deren ersten, wie bisher, der Herausgeber bearbeitet hat, während der zweite Teil, welcher die auf Teer- und Farbenchemie bezüglichen Patente umfaßt, von Herrn Prof. P. Friedlaender bearbeitet wurde.

Braunschweig, im Mai 1903.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnis der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts, Geh. Medizinalrat, Braunschweig: Pharmazeutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff, K. Staatsrat, Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. M. Delbrück, Geh. Rat, und O. Mohr, Berlin: Gärungsgewerbe.

Professor O. Doeltz, Clausthal: Hüttenfach.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rat, und Professor E. Valenta, Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender, Wien: Teer- und Farbenchemie II (Patente); Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Haeussermann, Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe.

Professor Dr. A. Herzfeld und O. Schrefeld, Berlin: Technologie der Kohlehydrate.

Professor Dr. F. W. Küster, Clausthal: Physikalische Chemie.

Professor Dr. W. Küster, Tübingen: Physiologische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch, London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. Richard Meyer, Braunschweig: Teer- und Farbenchemie I.

Professor Dr. A. Morgen und Dr. W. Zielstorff, Hohenheim: Agrikulturchemie.

Dr. F. Quincke, Leverkusen: Anorganisch-chemische Großindustrie.

Professor Dr. A. Werner und Dr. P. Pfeiffer, Zürich: Anorganische Chemie.

INHALTSVERZEICHNIS.

XV.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

Im hinter uns liegenden Berichtsjahre sind hervorragende Chemiker aus dem Leben geschieden. — Am 14. Januar 1902 folgte Dr. Cato Maximilian Guldberg seinem vor zwei Jahren verstorbenen Schwager Peter Waage in den Tod [1]). Die Namen beider Forscher werden in unserer Wissenschaft untrennbar vereint fortleben als die Namen derjenigen, denen wir die erfolgreiche Einführung des Konzentrationswirkungs-Gesetzes in die Chemie verdanken, dieses Gesetzes, auf dem die moderne Chemie steht. Guldberg war übrigens nicht Chemiker von Beruf, sondern Professor der angewandten Mathematik an der Universität Christiania; er lieferte aber doch, auch noch nach seiner so erfolgreichen ersten, gemeinsam mit Waage ausgeführten Arbeit, noch mehrere Untersuchungen aus dem Gebiete der allgemeinen (physikalischen) Chemie. — Professor Dr. Friedrich Theodor Rüdorff verstarb am 29. November 1902. Von seinen bedeutenderen Arbeiten, die allerdings schon ziemlich weit zurückliegen, gehören der allgemeinen Chemie die Untersuchungen über die Gefrierpunkte von Salzlösungen und über die Löslichkeitsbeeinflussungen von Salzen an. Obwohl Rüdorff auf diesen noch fast jungfräulichen Gebieten recht zahlreiche und gewissenhafte Messungen ausführte, war es ihm leider nicht vergönnt, die zu Grunde liegenden, durch ihre Einfachheit frappierenden und jetzt zu so großer Bedeutung gelangten Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Es lag das wohl zum Teil an den persönlichen Eigentümlichkeiten des Forschers, zum Teil am Geiste jener Zeit, der verallgemeinernden Spekulationen nicht eben günstig gewesen sein mag.

Literatur. Im Berichtsjahre sind eine ganze Reihe von Büchern erschienen, welche die allgemeine Chemie teils vollständig,

[1]) Vgl. dieses Jahrb. 10, 1.

teils nur hinsichtlich einzelner Gebiete behandeln. Besonders produktiv sind in dieser Hinsicht die amerikanischen Fachgenossen gewesen. In einem Buche von 565 Seiten Umfang brachte Harry C. Jones die Elemente der physikalischen Chemie in sehr geschickter, klarer und leicht faßlicher Weise zur Darstellung (The Elements of Physical Chemistry, by Harry C. Jones; New York und London 1902). Derselbe Verfasser behandelte noch die Elektrochemie im besonderen in einem Büchlein von 106 Seiten Umfang (Outlines of Electrochemistry, by Harry C. Jones, New York 1901). In Amerika erschien noch fast gleichzeitig eine zweite elementare Darstellung der physikalischen Chemie von Morgan (The Elements of physical Chemistry, by J. Livingston Rutgers Morgan, New York 1902; 352 Seiten). Das Büchlein liegt schon in zweiter Auflage vor. — Im Lehrbuch der Elektrochemie von Svante Arrhenius (Leipzig 1901), das 305 Seiten umfaßt, wird erst das Wichtigste der allgemeinen Chemie zur Darstellung gebracht, ohne dessen Kenntnis der Aufbau der modernen Elektrochemie nicht möglich ist. Das Buch wird schon deshalb jeden Fachgenossen fesseln, weil sein Verfasser der Vater der Theorie ist, auf welche die ganze heutige Elektrochemie gegründet ist. Eine kurze, klare und deshalb recht lesenswerte Darstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat Max Roloff auf nur 84 Seiten gegeben (Berlin 1902). — Ein für unsere ganze Wissenschaft sehr nützliches Buch hat H. W. Bakhuis Roozeboom geschrieben „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre". Erstes Heft: Die Phasenlehre — Systeme aus einer Komponente, 221 Seiten mit 54 Abbildungen im Text. Wenn der Verfasser im Vorwort schreibt: „Ich glaube die Zeit gekommen, daß man von dem gut vorgebildeten Chemiker Bekanntschaft mit den Hauptzügen der Gleichgewichtslehre verlangen darf", so wird man ihm hierin rückhaltlos zustimmen dürfen, aber wie sieht es in Wahrheit bei uns in Deutschland damit aus! Wie viele der selbständig publizierenden Fachgenossen zeigen, daß sie der hier gestellten Anforderung nicht entsprechen, und von wie wenigen der in der Ausbildung begriffenen jungen Fachgenossen wird in dem ihre Arbeit bestimmenden, abschließenden Examen das verlangt, was Roozeboom hier mit Recht von jedem gut ausgebildeten Chemiker verlangt. — Ein von J. H. van 't Hoff vor dem Verein Deutscher Ingenieure gehaltener Vortrag über „Zinn, Stahl, Gips vom physikalisch-chemischen Standpunkte" ist in Buchform ausgegeben (München, 35 Seiten). Die Tatsache, daß van 't Hoff aufgefordert wurde, diesen Vortrag zu halten, ist eins der vielen erfreulichen und sich rasch mehrenden Zeichen dafür, daß auch die Technik den großen Nutzen erkannt hat, den sie aus der Aus-

nutzung physiko-chemischer Forschungsergebnisse ziehen kann. Hier kann, wie so oft, die reine Wissenschaft von der Technik lernen, denn wie viele Vertreter der Wissenschaft, die an unseren Hochschulen Chemie lehren, glauben ihren Schülern, unbeschadet der Tiefe und Vollständigkeit der Ausbildung, das ganze große Gebiet vorenthalten zu dürfen, von dem hier van 't Hoff einen kleinen Teil in bekannter Meisterschaft behandelt. — Weitere „Acht Vorträge über physikalische Chemie" hat J. H. van 't Hoff auf Einladung der Universität Chikago am 20. bis 24. Juni 1901 gehalten und jetzt in Buchform erscheinen lassen (Braunschweig 1902; 81 Seiten mit 8 Figuren). Die Vorträge behandeln die Anwendung der physikalischen Chemie auf die reine und angewandte Chemie, auf die Physiologie und auf die Geologie. — Wilh. Böttger hat durch einen „Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen" (249 Seiten; Leipzig 1902) den Beweis aufs neue erbracht, daß diese Lehre schon im Anfängerunterricht mit größtem Vorteil Verwendung finden kann [1]). — Fast noch verdienstlicher ist ein Buch Robert Lüpkes „Dr. F. Rüdorffs Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten, völlig neu bearbeitet" I. Teil, anorganische Chemie, 446 Seiten (Berlin 1892). Der Verfasser — dem Referenten persönlich von seiner Schulzeit her als ausgezeichneter Lehrer bekannt — zeigt, wie schon in den höheren Lehranstalten der ganze Schulunterricht in der Chemie auf die Fundamente der neueren allgemeinen Chemie mit bestem Erfolge aufgebaut werden kann. „... Man darf doch von denselben Schülern, welche den heutigen Ansprüchen des physikalischen Unterrichts genügen, auch hier erwarten, daß sie die Grundzüge der neuen Lehren der Chemie verstehen." So der Schullehrer. Und wie mancher Hochschullehrer glaubt noch seinen Hörern diese Lehren nicht zumuten zu sollen, die bei systematischer Inangriffnahme doch wirklich keine größeren Schwierigkeiten bieten als die elementaren Darstellungen der Physik. — Das für den Chemiker nicht weniger als für den Physiko-Chemiker unentbehrliche „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen" ist in zweiter, sehr weitgehend umgearbeiteter und erweiterter Auflage von Wilhelm Ostwald und R. Luther herausgegeben worden (492 Seiten mit 319 Figuren, Leipzig 1902). Es erschiene zwecklos, über das leider lange vergriffen gewesene Buch noch etwas Besonderes sagen zu wollen, es ist genügend, auch hier zu verzeichnen, daß es nun endlich

[1]) Der Herausgeber kann seine Ansicht nicht zurückhalten, daß die dem Böttgerschen Buche zu Grunde liegende Absicht löblich, die Ausführung aber durchaus nicht gelungen ist.

wieder zu haben ist. — Daß die „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“ von F. W. Küster (Leipzig 1902) im Berichtsjahre in dritter, wesentlich erweiterter Auflage erscheinen konnten, mag hier nur deshalb erwähnt werden, weil der unerwartet rasche Verbrauch der zweiten Auflage ein erfreuliches Zeichen dafür ist, daß bei den Fachgenossen einerseits das Verständnis für rationelle Durchführung chemischer Rechnungen sehr verbreitet ist, und daß anderseits — wie ja auch die Tagesliteratur zeigt — die auf Sauerstoff gleich 16 bezogenen Atomgewichte in der Praxis die ausgedehnteste Anwendung finden.

Hilfsmittel. Die Genauigkeit der Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen ist durch eine Arbeit von Herbert Hausrath [1]) außerordentlich vermehrt worden. Der Verfasser wendet den vortrefflichen Kunstgriff an, den Inhalt zweier Gefäße zugleich zum Gefrieren zu bringen. Beide Gefäße stehen dicht nebeneinander im selben Kühlraum, sie enthalten die beiden Lösungen, deren Gefrierpunkte miteinander verglichen werden sollen, das eine also in der Regel das Lösungsmittel, das andere die verdünnte Lösung. Die Temperaturdifferenzbestimmung geschieht mit Hilfe eines Thermoelementes und Galvanometers. In jeder Lösung steckt eine der Lötstellen. Da das Galvanometer eine Temperaturdifferenz von 0,000 087 5° noch durch einen Ausschlag von 1 mm anzeigt, so können die Gefrierpunktsdifferenzen mit einer Genauigkeit von einigen Hunderttausendsteln eines Celsiusgrades gemessen werden. Eine gewiß staunenswerte Leistung! Bezüglich der Resultate mag hier nur einiges kurz angedeutet werden. Harnstoff verhält sich bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung normal bis zu den allerkleinsten Konzentrationen. Bei Zucker wurde die bekannte Erscheinung bestätigt, daß er etwas zu große Depressionen gibt, die unterhalb 0,01 normal noch wachsen. Starke Elektrolyte zeigen in konzentrierteren Lösungen größere Gefrierpunktserniedrigungen, als es den Leitfähigkeiten entspricht. Alkohol gibt unerklärlich schwankende Werte.

André Job [2]) hat eine neue Methode zur Messung und Aufzeichnung hoher Temperaturen angegeben. Elektrolytisch unter Anwendung eines Diaphragmas aus Kalilauge entwickelter Sauerstoff wird durch eine Kapillare aus feuerfestem Ton geleitet, deren lichte Weite noch durch einen eingeschobenen Platindraht verringert wird. Die Durchströmungsgeschwindigkeit ändert sich sehr beträchtlich mit der Temperatur der Kapillare. Deshalb ist

---

[1]) Dissertation Göttingen, im Auszuge in Ann. d. Physik (4) 9, 522 bis 534 — [2]) C. R. de l'Acad. 134, 39—41.

bei konstanter Stromstärke auch der Gasdruck im Entwickelungsgefäß, der durch ein mit Wasser gefülltes Manometer abgelesen wird, abhängig von der Temperatur der Kapillare. Da sich die Drucke linear mit der Temperatur ändern, so genügt es, zur Eichung des Instrumentes die Drucke bei zwei bekannten Temperaturen zu ermitteln. Durch zweckmäßige Vorrichtungen kann auch der Apparat zur selbsttätigen Aufzeichnung der Temperaturen benutzt werden.

Der Thermostat, der zu den wichtigsten Hilfsmitteln des Chemikers gehört, hat wieder von verschiedenen Seiten sorgfältige Bearbeitung erfahren. William C. Geer[1]) behandelte zunächst die Thermostaten ganz im allgemeinen und beschrieb dann einen neuen, von ihm konstruierten mit elektrischer Heizung, der zwischen 20 und 50° die Temperatur auf 0,005° konstant hält. Er braucht für 30 Liter Inhalt und 50° zur Heizung 6 Watt. — W. P. Bradley und A. W. Browne[2]) erreichten mit ihrem Thermostaten eine Temperaturkonstanz von 0,001°. Wesentlich an diesem Thermostaten ist, daß das Regulatorgefäß eine verhältnismäßig sehr große Oberfläche besitzt. Zur Erreichung dieses Zweckes ist eine 4 m lange Glasröhre von $5^1/_2$ mm Durchmesser und nur 1 mm Wandstärke spiralig aufgewickelt. Dieses Regulatorgefäß besitzt bei 90 ccm Inhalt 700 qcm Oberfläche. Gefüllt ist die Spirale mit Alkohol. Geheizt wird der Thermostat mit heißem Wasser. Der von T. S. Patterson[3]) beschriebene Regulator unterscheidet sich von den üblichen dadurch, daß das verschiebbare Quecksilberniveau nicht direkt die Gaszufuhr regelt, sondern das Quecksilber hebt und senkt eine gespannte Kautschukmembran, welche dicht vor der Gasaustrittsöffnung ausgespannt ist. Dieser Thermostat reguliert auf 0,01°.

A. W. C. Menzies[4]) hat sorgfältige Beobachtungen über die Temperaturkonstanz des Thermoregulators angestellt. Das Glasgefäß des Regulators war mit Toluol gefüllt, das Thermostatengefäß war ein emaillierter Eisentopf von 14 Liter Inhalt ohne Mantel, mit Rührer. Das ganze Reguliergefäß einschließlich der Quecksilberfüllung muß in das Wasser des Thermostaten eintauchen. Wesentlich ist, daß das Haften und daraus resultierende ruckweise Bewegen des Quecksilbers vermieden wird. Man erreicht das sehr gut dadurch, daß man den zum Betrieb des Rührwerkes dienenden Motor dauernd auch den Regulator erschüttern läßt. Die Gaszufuhr ist in bekannter Weise so einzurichten, daß die dauernd brennende Zündflamme für sich allein fast hinreicht, die richtige Temperatur zu erreichen, die Regulierflamme steigert dann

[1]) The Journ. of Physical Chemistry 6, 85—105. — [2]) Ibid. 6, 118–135. — [3]) Journ. Chem. Soc. Ind. 21, 456—547. — [4]) Proceed. Chem. Soc. 18, 10.

die Temperatur nur noch wenig. Bei einem Durchmesser des regulierenden Quecksilbermeniskus von 3,1 mm blieb die Temperatur 24 Tage lang 18,000° ± 0,004°. Als der Quecksilbermeniskus auf 1,9 mm Durchmesser verkleinert wurde, blieb die Temperatur auf 18,000 0° ± 0,001 2° konstant. Bei Anwendung so enger Röhren ist es gut, das Heizgas zu trocknen und zu filtrieren.

D'Arsonval [1]) hat sehr wertvolle Mitteilungen über Herstellung und Erhaltung tiefer Temperaturen gemacht. Eine Abkühlung auf — 60° kann man beliebig lange in einer mit flüssigem Chlormethyl gefüllten, porösen Tonzelle halten, an deren Oberfläche die Flüssigkeit genügend stark von selbst verdampft. Temperaturen von — 112 bis — 115° entstehen, wenn man Lösungen von Acetylenschnee bezw. Kohlendioxydschnee in Aceton dadurch flott verdampft, daß man einen trockenen Luftstrom hindurchbläst. Die Luft wird dadurch vorgekühlt, daß man sie durch ein Eisenrohr leitet, das von einem weiteren Zinnrohr umgeben ist (Doppelschlange), durch welches das aus der Kältemischung ausströmende Gasgemisch entweicht (wie bei den Lindemaschinen). Um Temperaturen unter — 115° zu erreichen und festzuhalten, kühlt man Bäder aus Petroläther mit flüssiger Luft. Letztere verdampft in Metallschlangen, die im Bade liegen, und zwar wird die Temperatur reguliert durch Regulieren des Zuflusses der flüssigen Luft. Wegen der Einzelheiten der Apparatur muß auf das Original verwiesen werden. Übrigens läßt sich die Anordnung je nach Bedürfnis sehr variieren.

Für Arbeiten bei hohen Temperaturen, bis zu 1700°, hat W. C. Heraeus [2]) einen elektrisch geheizten Röhrenofen konstruiert, dessen wesentlicher Vorteil gegen andere Öfen derart ist, daß zum Leiten des Stromes nicht, wie üblich, Platindraht, sondern Platinfolie von nur 0,007 mm Dicke Anwendung gefunden hat. 1 qdm dieser Folie wiegt nur 1,5 g. Man kann Temperaturen von 1400 bis 1700° binnen wenigen Minuten erreichen und die Temperatur mit großer Annäherung aus der Änderung des Widerstandes berechnen. Die Temperatur im Ofen ist sehr gleichmäßig, so daß an verschiedenen Stellen nur Differenzen von wenig Graden nachweisbar sind. Da der Ofen röhrenförmig ist, so ist es leicht, die Reaktionen in beliebigen Atmosphären verlaufen zu lassen. Später hat dann noch E. Haagen [3]) ausführliche Mitteilungen über diese Öfen und ihre Verwendungsweise, sowie über Konstruktion, Preise, Stromverbrauch und zu erreichende Temperaturen für die gebräuchlichen Modelle gemacht. W. C. Heraeus [4]) berichtete auch noch über einen Iridiumröhrenofen,

[1]) C. R. de l'Acad. 133, 980—983. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, S. 201—203. — [3]) Ibid. S. 509—512. — [4]) Ibid. S. 512.

der mit dem Knallgasgebläse geheizt wird und Temperaturen von 2200° liefert. In ihm kann Bergkristall geschmolzen und vom Glasbläser zu Gefäßen aus reinem Siliciumdioxyd verarbeitet werden, die in Bezug auf Temperaturwechsel Unglaubliches aushalten.

Henri Moissan[1]) beschreibt die Hilfsmittel, deren er sich beim Arbeiten mit verflüssigten Gasen in zugeschmolzenen Röhren bedient. Eine ausgezeichnete Kältemischung, mit welcher man — 110° erreicht, ist festes, mit Aceton vermischtes Kohlendioxyd, das ohne weiteres — 98° gibt; treibt man aber durch eine andere Mischung vorgekühlte Luft hindurch, so sinkt die Temperatur auf — 110°. Röhren, in welche verflüssigte Gase eingeschmolzen werden sollen, werden zunächst bis zum Erstarren des Inhaltes abgekühlt, dann evakuiert und so zugeschmolzen. Nach Durchführung der Reaktion werden die Röhren wieder bis zum Erstarren des Inhaltes abgekühlt und dann geöffnet.

H. Erdmann[2]) hat eine Methode zur Bestimmung von Dampfdichten unter vermindertem Druck beschrieben, die kurz als eine Verstümmelung des von Schall vor 13 Jahren ausgearbeiteten Verfahrens bezeichnet werden kann. Während Schall die Konstanten des Apparates durch Einlassen eines gemessenen Luftvolums ermittelt, greift Erdmann zu dem weit zeitraubenderen Mittel, die Konstanten abzuleiten aus einem Versuch, der angestellt wird mit einer abgewogenen Menge eines Stoffes bekannten Molekulargewichtes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Sollen die Versuche an einem anderen Tage mit einem anderen Luftdruck fortgesetzt werden, so zieht der Verfasser es vor, wieder eine Vergleichssubstanz von bekanntem Molekulargewicht heranzuziehen, um Korrektionen ganz zu vermeiden. Es ist das ein recht bedauerlicher Standpunkt. Es läßt sich in der Chemie leider nicht vermeiden, daß die Handarbeit im Vergleich zur Kopfarbeit einen sehr großen Teil der Zeit in Anspruch nimmt. Aber gerade weil das so ist, soll man erst recht nicht, wie der Verfasser es hier tut, eine kurze Überlegung und Rechnung durch einen unvergleichlich viel zeitraubenderen Versuch ersetzen.

Einen allem Anscheine nach recht zweckmäßigen selbsttätigen Druckregulator für Vakuumdestillation und dergleichen hat Walter Burstyn[3]) beschrieben. Denselben kann man sich leicht jederzeit selbst herstellen. Beim Arbeiten unter nicht allzu kleinem Druck (mehr als 5 mm Quecksilber) wird er mit Quecksilber gefüllt, bei ganz kleinen Drucken füllt man besser mit Paraffinöl.

B. Woringer[4]) hat ein neues Laboratoriumsbarometer

[1]) C. R. de l'Acad. 133, 767—771. — [2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 32, 425—430. — [3]) Österr. Chemikerztg. 5, 55—56; Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 614. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 326—330.

mit automatischer Nullpunkteinstellung beschrieben, das darauf beruht, daß in das untere Gefäß des Barometers zunächst ein Überschuß von Quecksilber gebracht wird, der dann von einem eingeschmolzenen Glasheberchen stets bis zur gleichen Höhe, dem Nullpunkt, automatisch abgesaugt wird.

Hübsche Vorlesungsversuche zur Demonstration der Dissoziation und Hydrolyse des Salmiaks hat Dioscoride Vitali[1]) beschrieben. Kaliumjodid und Kaliumjodat reagieren für sich allein nicht aufeinander, weder beim Erhitzen im trockenen Zustande, noch in wässeriger Lösung. Sowie aber eine Spur Säure zugegen ist, tritt Jodabscheidung ein. Setzt man beim Trockenerhitzen etwas Salmiak zu, so verrät das sofort auftretende Jod die entstandene freie Salzsäure, und ebenso bewirkt die Hydrolyse des Salmiaks in Lösung die Jodausscheidung. Statt Jodid und Jodat läßt sich auch Bromid und Bromat bezw. Chlorid und Chlorat anwenden (aber wohl weniger gut! Ref.).

Ein interessanter Beleg dafür, daß physiko-chemische Kenntnisse, Apparate und Meßmethoden immer mehr in die Arbeitsräume der Mediziner eindringen und sich dort schöne Erfolge erringen, ist eine Arbeit Ladislaus v. Rhorers[2]), welcher die Acidität des Harnes auf elektrometrischem Wege bestimmte. Versuche, die „freie Säure" im Harn, Magensafte und ähnlichen Flüssigkeiten acidimetrisch zu bestimmen, ergeben bekanntlich nicht die gesuchte aktuelle Wasserstoffionenkonzentration, sondern es addiert sich die potentielle Konzentration noch dazu, zudem fallen die Resultate noch sehr verschieden aus je nach der Natur des benutzten Indikators, der Arbeitsweise u. s. w. Der Verfasser hat deshalb mit bestem Erfolge versucht, die aktuelle Konzentration mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode in bekannter Weise zu bestimmen. Es hat sich hierbei ergeben, daß die gesuchte Konzentration $3 . 10^{-6}$ ist, während maßanalytisch die Zahl $3{,}5 . 10^{-3}$ gefunden wurde. Der Harn ist also nur etwa 30 mal so sauer als destilliertes Wasser. Seine Wasserstoffionen stammen vermutlich in erster Linie aus den primären Phosphaten.

Stöchiometrische Untersuchungen.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Die Grundlage der Atomgewichtszahlen hat in dem dritten Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte[3]) wieder eine eingehende Erörterung gefunden.

[1]) Boll. Chim. Farm. 40, 721—723 (nach dem Referate im Chem. Zentralbl. 1901, II, S. 1327. — [2]) Pflügers Archiv 86, 586—602. — [3]) Berichte 1901, S. 4353—4384.

Für Wasserstoff mit 1 als Grundlage haben sich bei einer internationalen Abstimmung 106 Personen und 1 Verein erklärt, für Sauerstoff mit 16 als Grundlage aber 78 Personen und 4 Vereine. Da 3 Vereine sicher mehr Stimmen repräsentieren als 28 Personen, so ist die Majorität gerade wie bei der Abstimmung im vorhergegangenen Jahre für Sauerstoff mit 16 als Grundlage.

In einer Arbeit „Die Einheit der Atomgewichte“ widerlegt Theod. Wilh. Richards[1]) auf das schlagendste die gegen die Basis O = 16 erhobenen Einwände.

Stöchiometrie gasförmiger Stoffe.

Im vorigen Jahre konnte berichtet werden, daß Sauerstoff und viele andere untersuchte Gase bei Drucken bis zu 1 mm Quecksilber dem Boyleschen Gesetz ganz streng folgen[2]). Lord Rayleigh[3]) hat nun seine darauf bezüglichen Untersuchungen fortgesetzt und mit Hilfe äußerst genauer Apparate konstatiert, daß die meisten Gase bei Drucken von 75 bis 150 mm schon kleine Abweichungen vom Druckvolumgesetz erkennen lassen. Es wurde geprüft, ob die fraglichen Gase bei Halbierung des Volums Verdoppelung des Druckes erkennen lassen. Stickoxydul erwies sich hierbei als um 0,066 Proz., Sauerstoff um 0,024 Proz., Argon um 0,021 Proz. zu kompressibel, Luft und Wasserstoff um 0,003 Proz. zu wenig kompressibel, jedoch liegt letztere Zahl innerhalb der Fehlergrenzen. Im Hinblick auf diese Arbeiten Rayleighs weiß man nicht, was man mehr bewundern soll, den Gehorsam der Gase den Gesetzen gegenüber oder die geradezu fabelhafte Feinheit der Messungen.

A. Winkelmann[4]) hat Versuche über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin angestellt. Es wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher Wasserstoff bei verschiedenen Drucken durch die 0,1 mm dicke Wand einer Platinröhre hindurchging, die elektrisch auf hohe Temperatur erhitzt wurde. Der Verfasser schließt aus seinen Resultaten, daß auch die Wasserstoffatome durch das Platin hindurchgehen, und daß bei der Versuchstemperatur und 70 cm Druck 4,77 Proz., bei derselben Temperatur und 11 cm Druck aber 13,3 Proz. der Gasmolekeln in Atome zerfallen seien.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Ph. A. Guye und Ed. Mallet[5]) haben von einer großen Anzahl organischer Stoffe die kritischen Größen bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 28, 355—360. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1901, S. 8 f. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 71—86. — [4]) Ann. d. Physik 8, 388—404. — [5]) Arch. Soc. phys. nat. Genève (4) 13, 274—296.

Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes teilweise mischbarer Flüssigkeiten hat Jakob Friedländer[1]) berichtet. Wenn zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig beschränkt lösen, miteinander erwärmt werden, so steigt im allgemeinen die gegenseitige Löslichkeit, bis bei einer ganz bestimmten (praktisch nicht immer erreichbaren) Temperatur Löslichkeit in allen Verhältnissen eintritt, was am Verschwinden der Schichtung und am gleichzeitigen Klarwerden des Gemisches zu erkennen ist. Beim Abkühlen tritt dann bei derselben kritischen Temperatur wieder Entmischung unter Trübung und Schichtbildung ein. Es ist nun des öfteren beobachtet worden, daß Schichtenbildung und Trübung nicht immer scharf zusammenfallen, und zwar liegt in diesen Fällen das Verschwinden bezw. Entstehen der Schichten immer bei einer etwas niedrigeren Temperatur als das Verschwinden bezw. Auftreten der Trübung. Zur Erklärung der Erscheinung wäre die nächstliegende Annahme, daß die Trübung auf zurückgebliebene kleinste Tröpfchen der einen Schicht in der anderen zurückzuführen sei, jedoch sind die an diesen trüben Mischungen wahrzunehmenden Eigenschaften nicht die von Suspensionen. Vielleicht handelt es sich um Tröpfchen, die ohne scharfe Grenze allmählich in die Hauptmenge der Flüssigkeit übergehen.

R. J. Strutt[2]) hat versucht, die elektrische Leitfähigkeit von Quecksilber als Flüssigkeit und als Dampf bei der kritischen Temperatur zu bestimmen. Beim Schmelzpunkt des Silbers war die kritische Temperatur noch nicht erreicht, denn das im Gefäß aus geschmolzenem Quarz erhitzte Metall erschien noch geschieden in blaßstahlblauen Dampf und gelbglühende Flüssigkeit, und beim Höhergehen mit der Temperatur trat Explosion ein. Die Leitfähigkeit im Gasraume hatte sich aber der Leitfähigkeit im Flüssigkeitsraume schon so genähert, daß anzunehmen ist, daß die Werte bei der kritischen Temperatur zusammenfallen werden.

P. Eversheim[3]) hat Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Salzlösungen bis zu Temperaturen oberhalb der kritischen des Lösungsmittels messend verfolgt. Untersucht wurden Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Rubidiumbromid in Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff in Äther und Quecksilberchlorid in Äthylchlorid. Leitfähigkeit und D.-K. nehmen mit steigender Temperatur ab, dicht vor dem Erreichen wird der Abfall beider Größen sehr stark, nirgends aber, auch nicht bei der kritischen Temperatur selbst, tritt irgend eine Diskontinuität auf. Also auch hinsichtlich der Eigenschaften als Lösungsmittel geht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 385—440. — [2]) Philosoph. Mag. (6) 4, 596—605. — [3]) Ann. d. Physik (4) 8, 539—567.

bei der kritischen Temperatur die Flüssigkeit ganz stetig in das Gas über, ein Resultat, das mit den Angaben von Walden und Centnerszwer[1]) nicht in Übereinstimmung ist. Es findet aber eine Stütze durch Versuche von August Hagenbach[2]), der ebenfalls nicht nur die Leitfähigkeit von Jodrubidium gelöst, in Schwefeldioxyd, oberhalb der kritischen Temperatur nachwies, sondern auch Potentialmessungen an elektrolytischen Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel ausführte. Ein aus Kupfer, Platin und Schwefeldioxyd aufgebautes Element zeigte bei Zimmertemperatur eine Spannung von 0,07 Volt, bei der kritischen Temperatur des Schwefeldioxyds aber 0,116 Volt. Oberhalb dieser Temperatur gab das Element noch einen Strom von 7.10^{-9} Ampère, das Platin war hierbei positiver Pol.

Bei der Synthese von Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff hatte man bisher die rechts und die links drehenden Stoffe stets in äquivalenter Menge erhalten, so daß das Produkt ein optisch inaktives Gemisch war (falls nicht das Ausgangsmaterial Drehung veranlaßte). Emil Fischer und Max Slimmer[3]) haben nun aber das Problem der „asymmetrischen Synthese" gelöst. Wenn man einer optisch aktiven Substanz ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom anlagert, so erscheint es möglich, daß unter dem Einfluß des optisch aktiven Ausgangsmaterials die eine der beiden neu anzufügenden asymmetrischen Konfigurationen bevorzugt wird, also in größerer Menge entsteht. Spaltet man dann diesen neu angefügten Komplex von dem optisch aktiven Ausgangsmaterial ab, so erhält man ein optisch aktives Produkt, womit die asymmetrische Synthese durchgeführt ist. Die Verfasser haben diese Idee verwirklicht, indem sie aus Zinkäthyl und Tetracetylhelicin Tetracetylgluco-o-oxyphenyläthylkarbinol herstellten und aus diesem o-Oxyphenyläthylkarbinol abspalteten, das eine spezifische Drehung von — 9,83° besitzt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß analog die optisch aktiven Zucker in der Pflanze aus Kohlendioxyd aufgebaut werden, unter dem Einfluß der optisch aktiven Substanzen des Chlorophylls.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten hat William Henry Whatmough[4]) beschrieben. Die Bestimmung besteht in der Messung des Druckes, bei welchem Luft aus einer in die Flüssigkeit getauchten Kapillare anfängt in Blasen auszutreten, bezw. bei welcher der Austritt gerade aufhört. Bei Anwendung desselben Rohres stehen die Gleichgewichtsdrucke im Verhältnis der Oberflächen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 514. — [2]) Ann. d. Physik 8, 568—574. — [3]) Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch. 1902, S. 597—610 — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 129—193.

spannungen. Die Weite der Kapillaren ist zwar von Einfluß auf den Gleichgewichtsdruck, jedoch bleibt letzterer genügend konstant, wenn man nicht allzu verschiedene Kapillaren anwendet. Wenn y die Normalität der Lösungen ist, so ist die Oberflächenspannung

$$\gamma = 7{,}557 + k \cdot y.$$

Für Chloride ist $k = 0{,}1857$ (Ausnahmen: Chlorkalium und Chlornatrium!), für Sulfate ist $k = 0{,}1585$ und für Nitrate ist $k = 0{,}1535$. Manche binäre Flüssigkeitsgemische, z. B. Chloroform und Aceton, Chloroform und Äther, Methylal und Isobutylacetat, Benzol und Toluol, auch Wasser und Salzsäure, Wasser und Salpetersäure, besitzen additive Oberflächenspannung, wobei allerdings etwaige Kontraktionen zu berücksichtigen sind. Andere Gemische besitzen ein Maximum (Schwefelsäure und Wasser), noch andere ein Minimum. Auch das Studium teilweise mischbarer Flüssigkeitspaare ergab zum Teil recht interessante Resultate.

W. A. Kistjakowski[1]) hat es sich angelegen sein lassen, die Ramsaysche Methode der Molekulargewichtsbestimmung an Flüssigkeiten weiter theoretisch und experimentell zu vereinfachen. Die verschiedenen Flüssigkeiten sind bei korrespondierenden Temperaturen, das heißt bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen zu vergleichen (natürlich alles gemessen in absoluter Zählung). Nun sind nach der Guldbergschen Regel auch die Siedetemperaturen korrespondierende Temperaturen, denn der Siedepunkt bei Atmosphärendruck ist immer sehr nahe gleich zwei Drittel der kritischen Temperatur. Es kann deshalb, wie an zahlreichen Messungsresultaten anderer gezeigt wird, mit genügender Annäherung bei den Siedetemperaturen gemessen werden. Zur praktischen Ausführung bedient sich der Verfasser eines sehr einfachen Apparates, eines reagenzrohrartigen Gefäßes von 1 cm Weite, in dem eine Glaskapillare von 0,01 bis 0,15 cm Weite steht, die durch einen zweckmäßig konstruierten Aufsatz des Gefäßes zentriert wird. Die Steighöhe wird mit dem Kathetometer gemessen, die Konstanten des Apparates werden einfach durch Eichen mit Benzol auf Grund der Ramsayschen Messungen ermittelt. Das ist sehr einfach und genügt vollständig, da so auch ohne Anbringen von Korrekturen eine Genauigkeit von 0,1 Proz. erreicht wird. Der Verfasser teilt eine Anzahl von Messungen mit. Interessant ist besonders, daß das Mol des flüssigen Quecksilbers zu 171 gefunden wurde. Das Metall hat also nicht nur als Dampf, sondern auch als Flüssigkeit einatomige Molekeln.

Die Substitution von Wasserstoff in organischen Verbindungen pflegen die Organiker meist so zu deuten, daß sich zunächst eine

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 70—90 (nach Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 1289—1290. Ref. Dauge).

Molekel des Halogens addiere, worauf Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolge, z. B. $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$. Nach dieser Formulierung des Reaktionsmechanismus wäre der Vorgang ein solcher erster Ordnung, nach einer Untersuchung von L. Bruner[1]) ist aber bei dieser Reaktion der Ausdruck

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(A - x) A}$$

konstant, woraus folgt, daß die Reaktion von zweiter Ordnung ist Der Verlauf könnte deshalb durch die Gleichung $C_6H_6 + 2Br = C_6H_5Br + HBr$ wiedergegeben werden. Das Jod als Bromüberträger würde dann so wirken, daß es nach dem Schema $Br_2 + J_2 = 2 BrJ$ und $BrJ = Br + J$ die Spaltung der Brommolekeln begünstigte.

Stöchiometrie fester Stoffe.

Während der Schmelzpunkt mancher Metalle stets unverändert gefunden wird, zeigen andere Metalle nicht immer sofort zu deutende Schwankungen des Schmelzpunktes. So schmilzt Gold konstant bei 1064°, Silber je nachdem, ob Sauerstoff zugegen ist, oder nicht, bei sehr verschiedenen Temperaturen, und Kupfer ebenso bei 1065 resp. 1084°. Th. W. Richards[2]) hat diese Tatsachen vom Standpunkte der Phasenregel aus erörtert. In der Gleichung $F = B + 2 - P$ ist beim Gold $B = 1$; $P = 3$ (fest, flüssig, dampfförmig), also der Schmelzpunkt bestimmt. Beim Silber wird $B = 2$, da der Sauerstoff in das System mit eintritt, P bleibt 3, daher ist der Schmelzpunkt mit der Sauerstoffkonzentration veränderlich. Beim Kupfer ohne Sauerstoffzutritt ist die Sachlage wie beim Gold, der Schmelzpunkt ist konstant 1084°, tritt Sauerstoff zu, so bildet sich Oxydul, das sich bis zur Sättigung in Kupfer löst und dann als neue Phase auftritt. Es ist also $B = 2$ (Kupfer und Oxydul), $P = 4$ (Metall, Oxydul, Lösung, Dampf), also der Schmelzpunkt konstant, nämlich 1065°. Im Gegensatz zum Silber hat hier also die Sauerstoffkonzentration keinen Einfluß auf den Schmelzpunkt, sobald nur Oxydul im Überschuß vorhanden ist.

Während die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Mischkristallen und der Zusammensetzung ihrer Mutterlaugen schon oft studiert worden sind, ist der Einfluß der Temperatur auf diese Beziehungen bisher meist nicht beachtet worden. H. W. Foote[3]) hat diesen Einfluß für die

---

[1]) Bull. intern. de l'Acad. des Scienc. de Cracovie 1902, S. 181—200 (nach Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 1311—1312, Ref. Bodländer). — [2]) Amer. Journ. of Science (4) 13, 377—378. — [3]) Amer. Chem. Journ. 27, 345—354.

Mischkristalle Silberchlorat-Natriumchlorat untersucht. Die Kristalle enthalten im allgemeinen relativ mehr von dem Silbersalz als die Mutterlauge, jedoch wird der Unterschied mit steigender Temperatur kleiner. Beide Salze bilden eine unvollständige Mischungsreihe. Die Grenze der Mischbarkeit verschiebt sich ebenfalls mit der Temperatur. Da Kristalle und Mutterlauge verschiedene Zusammensetzung haben, so lassen sich die Salze durch wiederholtes Umkristallisieren weiter und weiter trennen.

Die Löslichkeit der verschiedenen Formen polymorpher Stoffe ist bekanntlich im allgemeinen ebenso verschieden wie die anderen Eigenschaften. W. Meigen[1]) hat von dieser Verschiedenheit Gebrauch gemacht, um in sehr einfacher und eleganter Weise Aragonit und Kalkspat auch in gepulvertem Zustande voneinander zu unterscheiden. Kocht man nämlich die beiden Pulver einige Minuten lang mit verdünnter Kobaltnitratlösung, so erzeugt der Aragonit einen lilaroten Niederschlag von basischem Kobaltkarbonat, während Kalkspat eine Änderung nicht hervorruft. Der Grund für diese Verschiedenheit ist augenscheinlich die Verschiedenheit der Löslichkeit beider Calciumkarbonatformen. Aragonit als die unbeständigere Form besitzt notwendig die größere Löslichkeit (wie das auch schon durch Leitfähigkeitsmessungen erwiesen ist), und diese genügt, um mit dem vorhandenen Kobaltsalz das Löslichkeitsprodukt des Kobaltkarbonates zu überschreiten, während die Löslichkeit des Kalkspates hierfür noch nicht hinreicht. Wie Aragonit reagieren mit Kobaltnitrat Baryumkarbonat und Strontiumkarbonat, während die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates zur Fällung nicht ausreicht. Der Verfasser hat so die Calciumkarbonatabscheidungen sehr vieler Tiere und Pflanzen untersucht und gefunden, daß viele derselben Aragonit, viele Kalkspat abscheiden. Der Referent hält die Resultate für nicht ganz einwandfrei, da der durch das Pulverisieren erreichte Feinheitsgrad die Löslichkeiten ebenfalls sehr stark beeinflußt, was wohl nicht genügend berücksichtigt wurde.

Die verdünnten Lösungen.

Die auswählende Permeabilität tierischer Membranen für gelöste Stoffe ist bekanntlich eine Erscheinung von allergrößter Wichtigkeit, da ohne dieselbe das organische Leben gar nicht möglich wäre. G. Galeotti[2]) hat unser in diesen Dingen noch recht lückenhaftes Wissen zu vermehren gesucht durch das Studium der Durchlässigkeit verschiedener Membranen für zahlreiche Ionen-

[1]) Zentralbl. f. Mineralogie 1901, S. 577—578. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 481—497.

arten. Die Methode bestand darin, daß die Änderung der Leitfähigkeit untersucht wurde, welche eintrat, wenn in die Lösung zwischen die 1 cm voneinander entfernten Elektroden die zu prüfende Membran gebracht wurde. Untätige Membrane (Condons aus Schafdarm) hindern den Durchgang verschiedener Ionen nur sehr wenig, auch macht sich kein Einfluß der Zeit bemerkbar. Von lebenden Membranen verhält sich das Perikardium (Herzbeutel) des Hundes und das Mesenterium (Gekröse) des Kaninchens ganz ebenso. Diese Membrane bestehen nur aus einer Bindegewebeschicht und sind mit glatten Zellen ausgekleidet. Sie verhalten sich nur wie Diffusionsmembrane und ihre Durchlässigkeit wird durch den Tod kaum beeinflußt. Ganz anders aber verhalten sich lebende Membrane, die aus spezifisch differenzierten Epithelzellen bestehen, wie die Harnblase der Schildkröte, das Coecum (Blinddarm) des Kaninchens, der Darm der Holothurie. Beim Durchgang durch diese Membrane erleiden die verschiedenen Ionenarten sehr verschieden große Hinderungen, eine Tatsache, die mit den Funktionen dieser Membrane im innigsten Zusammenhange steht. Wenn die Zellen dieser Membrane durch Chloroform getötet werden, so gehen die spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Membrane verloren. Die Abtötung mit Chloroform ruft eine wahrnehmbare Änderung im Bau der Membrane oder ihrer Zellen nicht hervor. Die durch die Abtötung hervorgerufene Änderung in der Permeabilität kann demnach nicht wohl auf eine Strukturänderung zurückgeführt werden, man muß wohl vielmehr annehmen, daß es sich um bislang noch unaufgeklärte Wirkungen des lebenden Protoplasmas handelt. Von den Kationen wird $Na^{\cdot}$ am leichtesten durchgelassen, $K^{\cdot}$ sehr viel schwerer. (Bekanntlich wird $Na^{\cdot}$ fast gar nicht, $K^{\cdot}$ sehr leicht und reichlich adsorbiert, es ist wohl möglich, daß beide Erscheinungsgruppen in ursächlichem Zusammenhange stehen. Ref.) Cl' ist von den untersuchten Anionen das am leichtesten durchgehende. $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, SO_4'' und C_2O_4'' werden sehr schwierig durchgelassen. Eine Folge hiervon ist die bekannte abführende Wirkung der Sulfate, besonders aber des Bittersalzes mit zwei nicht durchgehenden Ionen, im Mastdarm: die Salze vermögen die Darmwand nicht zu durchdringen, sie ziehen aber infolge höheren osmotischen Druckes ihrerseits Wasser durch die Darmwand hindurch an und wirken so verflüssigend, bis Entleerung erfolgt.

Einige Fälle von „rückschreitender Diffusion“ hat J. Thovert[1]) mitgeteilt. Eine Lösung, die für Chlornatrium und für Salzsäure je 0,4 normal war, wurde mit 0,4 normal Chlornatrium überschichtet. Es ergab sich, daß nach einiger Zeit die

[1]) C. R. de l'Acad. 134, 826—827.

Lösung im oberen Teil für Chlornatrium verdünnter, im unteren konzentrierter als 0,4 fach normal war. Das Chlornatrium war also gegen das Konzentrationsgefälle diffundiert. Die Erklärung ist einfach und liegt auf der Hand: die Wasserstoffionen der mit großem Konzentrationsgefälle nach oben diffundierenden Salzsäure eilen den viel langsameren Chlorionen voraus, wodurch sich ein Potentialgefälle ausbildet, das Natriumionen gegen das Konzentrationsgefälle nach unten treibt. Wenn die Theorie der in den Salzlösungen vorgebildeten Ionen noch der Stütze bedürfte, so könnte der geschilderte Vorgang als eine der denkbar besten herangezogen werden. Der Verfasser hat noch eine Anzahl analoger Versuche durchgeführt, mit Salzsäure und Chlorkalium, mit Salpetersäure und Silbernitrat, mit Schwefelsäure und Salzsäure. Bei allen trat die zu erwartende Diffusion gegen das Diffusionsgefälle präzis ein.

Sehr genaue Bestimmungen bezüglich der Dichte äußerst verdünnter Lösungen hat Franz Möller[1]) ausgeführt. Das Prinzip der Arbeitsmethode war, nicht die Dichte direkt zu messen, sondern die Kontraktion, welche durch das Lösen des Salzes in Wasser hervorgerufen wird. Ein pyknometerähnliches Gefäß mit kapillarem Aufsatz war in seinem unteren Teile mit Wasser, im oberen, einschließlich der Kapillare, mit Petroleum gefüllt. Im Petroleum befand sich das abgewogene Salz. Letzteres wurde nach Erreichung des Gleichgewichts im Thermostaten durch geeignete Vorrichtung (elektromagnetische Beseitigung des eisernen Halters) in das Wasser überführt und durch zweckentsprechende Bewegung (oszillierende Rotation und schief gerichtete Widerstände) zur gleichförmigen Auflösung gebracht. Die Kapillare gestattete, den Betrag der Kontraktion abzulesen. Wenn je ein Mol Kochsalz bei 12° gelöst wird, beträgt die Kontraktion bei Entstehung von Lösungen der Normalität *n*:

n	0,01	0,005	0,002 5	0,001 25	0,000 625	0,000 3
ccm	11,65	11,65	11,64	11,61	11,57	10,47

Bei diesen sehr kleinen Konzentrationen ist demnach die Kontraktion von der Konzentration so gut wie unabhängig, jedoch zeigen die erhaltenen Zahlen ohne Zweifel einen bestimmten Gang.

Die Anhänger der Hydrattheorie erklären bekanntlich Farbenänderungen, wie sie z. B. Kobaltchlorid durch wechselnde Temperatur und Salzsäurezusatz zeigt, durch Änderung des Hydratisierungsgrades. Es sprechen jedoch sehr zahlreiche und sehr gewichtige Gründe dafür, daß es sich hier nicht um Hydratisierung, sondern um Ionisierungsvorgänge handelt. Einen neuen Beweis hier-

---

[1]) Annalen d. Physik (4) 7, 256—284.

für haben F. G. Donnan und H. Bassett jun.[1]) erbracht. Nach den Resultaten dieser Forscher handelt es sich in den gedachten Fällen um Bildung und Zerfall komplexer Anionen, in welchen wohl das nicht ionisierte Salz mit Anionen zu Komplexen zusammentritt. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist die Tatsache, daß beim Kobaltchlorid die blaue Lösung zur Anode, die rote zur Kathode wandert.

Systematik.

Über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System ist schon viel gestritten und geschrieben worden. Die Mehrzahl der Chemiker neigt dazu, den Wasserstoff außer Zusammenhang mit einer bestimmten Gruppe gewissermaßen über das System der übrigen Elemente zu stellen. Andere stellen ihn an die Spitze der Alkalimetalle, noch andere sogar an die Spitze der Halogene! Daß derartige direkte Widersprüche in der Auffassung überhaupt möglich sind, zeigt, wie sehr solche Klassifikationsbestrebungen oft noch der exakten Grundlagen entbehren. In neuester Zeit ist nun Geoffrey Martin[2]) wieder dafür eingetreten, den Wasserstoff zu den Alkalimetallen zu stellen. Er sucht die Einwände zu entkräften, die gegen diese Stellung des Wasserstoffs geltend gemacht worden sind, und man wird zugeben müssen, daß das systematisch so unbequeme Element, wenn es nun durchaus einmal wo untergebracht werden soll, hier immer noch weniger Anstoß erregen wird als bei den Halogenen.

Auch Bohuslav Brauner[3]) wendet sich gegen die Auffassung, der Wasserstoff müsse an der Spitze der Halogene stehen. Es erscheint viel natürlicher, ihn an die Spitze der Natriumgruppe zu stellen, wofür sehr viele Gründe sprechen, vor allem auch der Charakter der Oxyde und der Superoxyde.

H. Erdmann[4]) hat einige Bemerkungen über das Wesen des metallischen Zustandes gemacht, die einesteils nicht neu, anderenteils nicht zutreffend sind. Daß die Molekeln der typischen Metalle einatomig sind, ist allgemein bekannt, es ist aber mehr als zweifelhaft, ob das auch für die Metalle zutrifft, die sich in ihren Eigenschaften mehr den Metalloiden nähern. Daß die Metalle im allgemeinen reaktionsfähiger seien als die Metalloide, ist nicht zutreffend, das reaktionsfähigste aller Elemente ist ein Metalloid. Bei den Metalloiden genügt die Reaktionsfähigkeit der Atome, sich zu Molekeln zu verbinden, die Atome der Metalle aber bleiben frei.

---

[1]) Proceed Chem. Soc. 18, 164. — [2]) Chem. News 84, 154—155. — [3]) Ibid. 84, 233—234. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 404—406.

Die großen Verschiedenheiten der physikalischen und chemischen Eigenschaften des roten und weißen Phosphors machen es von vornherein wahrscheinlich, daß hier nicht Polymorphie, sondern Polymerie vorliegt. Letzteres exakt zu beweisen, hat Rudolf Schenck[1]) unternommen. Polymerisiert sich ein Stoff, so ist der Vorgang ohne Zweifel polymolekular, ist die Umwandlung aber nur der Übergang in eine polymorphe Form, so ist nach der (vielleicht nicht ganz einwandfreien, Ref.) Annahme des Verfassers der Vorgang monomolekular. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Vorganges von der Konzentration C des sich umwandelnden Stoffes gibt demnach die Antwort auf die Frage, ob Polymerisation oder polymorphe Veränderung vorliegt. Die Messungen ergaben, daß in dem Ausdruck

$$-\frac{dC}{dt} = KC^n$$

n gleich 2 ist, daß also Polymerisation vorliegt. Der rote Phosphor ist demnach wenigstens P_8, der Index kann aber auch gerade so gut ein höheres Vielfaches von 4 sein.

Auch Rud. Wegscheider und Felix Kaufler[2]) haben neue Versuche über die Natur des roten und des weißen Phosphors angestellt. Aus gesättigten Lösungen von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff schied sich nun aber nach Einsaat von rotem Phosphor letzterer nicht ab, ebenso blieb geschmolzener weißer Phosphor unverändert, als er in Berührung mit rotem Phosphor 8 Stunden lang anf 100°, 10 Stunden lang auf 150° und 9 Stunden lang auf 200° erhitzt wurde. Erst bei 250° trat raschere Umwandlung ein, und geringe Verwandlung ließ sich auch schon bei 150 bis 170° nachweisen, wenn 45 Stunden lang erhitzt wurde. Die Verfasser sehen in diesen Tatsachen neue Stützen für die Annahme, daß roter und weißer Phosphor chemisch verschiedene Stoffe sind; also nicht polymorph, sondern polymer.

Rudolf Wegscheider[3]) hat sich nun weiter mit der Frage beschäftigt, ob es überhaupt eine scharfe Grenze zwischen Polymorphie und Isomerie gibt, und wie sich experimentell mit Sicherheit entscheiden läßt, welche Beziehung vorliegt. Der Verfasser kommt zu dem Resultat, daß eine scharfe Grenze überhaupt nicht vorhanden sei, daß es aber doch zweckmäßig sei, die Unterscheidung beizubehalten. Isomerie ist bewiesen, wenn die Schmelzen, Lösungen oder Dämpfe der beiden festen Stoffe verschieden sind, ebenso wenn die beiden letzteren verschiedene Derivate liefern. Wenn sich die beiden festen Stoffe bei Aus-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 351—358. — [2]) Monatsh. f. Chemie 22, 700—706. — [3]) Ibid. 22, 917—938.

schluß von Lösungsmitteln ineinander umwandeln, ist Polymorphie wahrscheinlich, aber nicht bewiesen. Hat die beim Schmelzpunkt stabilere Form den niedrigeren Schmelzpunkt, so ist Isomerie bewiesen; ebenso wenn der bei einer gegebenen Temperatur stabilere Stoff bei dieser Temperatur den größeren Dampfdruck und die größere Löslichkeit besitzt. Isomerie ist wahrscheinlich, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten, bei welchen beide feste Stoffe identische Produkte liefern, sehr verschieden sind; ebenso wenn beide Formen in übersättigten Lösungen, Schmelzen und Dämpfen das Gleichgewicht mit sehr verschiedener Geschwindigkeit herbeiführen.

Vor einigen Jahren haben J. H. Kastle und Mary E. Clark eine Arbeit über Beziehungen zwischen rotem und gelbem Quecksilberjodid veröffentlicht[1]), in welcher sie aus einer Anzahl leicht richtig zu deutender Erscheinungen ganz falsche Schlüsse auf die Wechselbeziehungen der beiden Jodide zogen. J. H. Kastle und Jewett V. Reed[2]) haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt. Die Verfasser beharren bei der Auffassung, daß in den Lösungen stets „die gelbe Modifikation vorhanden sei", weshalb übersättigte Lösungen zwar durch die gelbe, nicht aber durch die rote Form des Jodids zur Kristallisation gebracht würden. Interessant ist — was übrigens zu erwarten war —, daß sich die gelbe Form viel schneller löst als die rote; deshalb ist auch zu erwarten, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit der gelben Form größer ist, so daß diese, wie so oft die labilen Formen, schneller herauskommt als die stabile Form, welch letztere sich erst durch nachträgliche Umwandlung bildet. Die labile Form ist im Dunkeln beständiger als im Licht, die Umwandlung unter Lösungsmitteln erfolgt sehr verschieden schnell. Dickflüssigkeit des Lösungsmittels wirkt — leicht verständlich — verlangsamend. Unter Glycerin konnte die gelbe Form wochenlang, unter Vaseline sogar $1^1/_2$ Jahr lang unverändert erhalten werden.

Aus der Gefrierpunktserhöhung, welche eine Anzahl von Salzen in Aceton hervorrufen, haben Dutoit und Friederich geschlossen, daß die Salze in dem Aceton mit normalem Molekulargewicht gelöst seien. Nichtsdestoweniger besitzen diese Lösungen nach Kahlenberg und Lincoln nicht unbeträchtliche elektrische Leitfähigkeit, was ersterem Befunde zu widersprechen scheint. Harry C. Jones[3]) hat bei dem Versuche, diesen Widerspruch zu erklären, gefunden, daß die fraglichen Salze größtenteils in der Acetonlösung bis zu einem gewissen Grade polymerisiert und gleichzeitig ionisiert sind, wodurch teilweise ein nahezu normales Molekulargewicht durch Kompensation der entgegengesetzten Einflüsse vorgetäuscht wird.

[1]) Siehe dieses Jahrbuch 1900, S. 11. — [2]) Amer. Chem. Journ. 27, 209—218. — [3]) Ibid. 27, 16—22.

Als man in der Chemie die Frage, ob die „Wertigkeit der Elemente“ eine konstante sei oder nicht, noch als eine brennende betrachtete, wurde viel darüber gestritten, ob die Formeln des Kupferchlorürs, des Quecksilberchlorürs u. s. w. $CuCl$; $HgCl$ oder Cu_2Cl_2; Hg_2Cl_2 u. s. w. seien, ja, man ließ sich sogar verleiten, der konstanten Wertigkeit und der Analogie mit den Quecksilberverbindungen zuliebe die Formeln des Silberchlorürs und des Silbernitrates Ag_2Cl_2 und $Ag_2(NO_3)_2$ zu schreiben. Es war nun allerdings bis vor nicht langen Jahren recht schwer, oder vielmehr meist unmöglich, solche brennenden Fragen exakt zu beantworten, erst die Meß- und Betrachtungsmethoden der neueren allgemeinen Chemie haben uns Werkzeuge in die Hand gegeben, derartige Konstitutionsfragen mit mehr oder weniger großer Aussicht auf Erfolg in Angriff zu nehmen. So haben sich auch G. Bodländer und O. Storbeck[1]) die Aufgabe gestellt, zu entscheiden, ob den Cuproionen die Formel $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$ zukommt. Zunächst in Angriff genommene Versuche über die Löslichkeit von Kupferchlorür in Wasser führten nicht zum Ziel, weil die Cuproionen nach der Gleichung $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ bezw. $Cu_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ zerfallen, außerdem auch noch weitgehende Hydrolyse eintritt. Das unzersetzt in Lösung gehende Chlorür erfährt außerdem noch weitgehende Umsetzung durch Komplexbildung, hauptsächlich durch Addition von Chlorionen. Auf verschiedenen Wegen ließ sich der Nachweis führen, daß die Ionen $CuCl_2'$ und $CuCl_3''$ entstehen, erstere vorwiegend in Lösungen, die für Cl' verdünnter als 0,5 normal sind, letztere in den für Cl' konzentrierteren Lösungen. Erst wenn die Konzentration der Chlorionen kleiner als 0,05 normal wird, wird die Menge der frei bleibenden Cuproionen analytisch nachweisbar. Es wurde genau ermittelt, wieviel Cuprokupfer, wieviel Cuprikupfer und wieviel Chlor in sehr verdünnten, mit Kupferchlorür gesättigten Lösungen von Chlorkalium vorhanden ist. Aber die erhaltenen Resultate reichten doch nicht aus, zwischen den Formeln $Cu^{\cdot}$ und $Cu_2^{\cdot\cdot}$ zu entscheiden, namentlich deshalb nicht, weil unsere Kenntnis des Zustandes des Kupferchlorides in den in Frage stehenden Lösungen noch nicht weit genug vorgeschritten ist. Die Untersuchung wird also zunächst in dieser Richtung fortzusetzen sein. Inzwischen konnte die Frage nach der Formel der Cuproionen schon auf anderem Wege gelöst werden[2]), denn die obigen Resultate konnten durch das Studium der analogen Bromverbindungen so weit ergänzt werden, daß die Einwertigkeit des Kupfers in den Cuproverbindungen als erwiesen gelten muß. Die fraglichen Formeln sind also $Cu^{\cdot}$, $CuCl$, $CuBr$ u. s. w. zu schreiben. Auch das Kupferbromür bildet die kom-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1—41. — [2]) Ibid. 31, 458—476.

plexen Anionen $CuBr_2'$ und $CuBr_3''$. Das Entladepotential der Cuproionen ist — 0,454 Volt, das der Cupriionen — 0,329, bezogen auf Wasserstoff gleich Null. Das Cuproion ist demnach merkwürdigerweise edler als das Cupriion, während es sonst Regel ist, daß bei Metallen, die verschiedenartige Kationen zu bilden vermögen, das höherwertige Kation das edlere ist. Die zu einem Gleichgewicht führende Reaktion



$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} + J_2$$

ließ sich in guter Übereinstimmung mit dem Versuch aus dem Gleichgewicht zwischen Cuproionen, Cupriionen und Kupfer berechnen. Die Löslichkeitsprodukte (L.-P.), freien Bildungsenergieen (f. B.-E.) und Bildungswärmen (B.-W.), letztere beiden Größen in Kalorien, sind

	L.-P.	f. B.-E.	B.-W.
CuCl	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	30 000	32 900
CuBr	$4{,}2 \cdot 10^{-8}$	22 300	25 000
CuJ	$5{,}1 \cdot 10^{-10}$	16 600	16 300

Wenn auch im allgemeinen Elemente wechselnder Valenz bei höheren Temperaturen weniger Affinitäten betätigen als bei niedrigen — worauf van 't Hoff hinwies —, so gibt es ohne Zweifel doch auch Ausnahmen von dieser Regel. Blomstrand hat auf eine andere Regelmäßigkeit aufmerksam gemacht, daß sich der negative bezw. positive Charakter der Elemente mit der Zahl der Valenzen stärker ausbildet. Die Annahme vieler Chemiker, daß die sogenannten „doppelten“ und „dreifachen“ Bindungen der organischen Chemie nicht als Verdoppelungen bezw. Verdreifachungen der einfachen Bindung zu betrachten sind, findet durch obige Regelmäßigkeiten eine Stütze, wie die Bildungsbedingungen und die Natur des Acetylens und der Karbide zeigen. F. Willy Hinrichsen[1]) hat diese Betrachtungen des weiteren ausgeführt und er ist zu dem Schluß gekommen, man solle auch den anorganischen Verbindungen sowie denen des Kohlenstoffs Strukturformeln beizulegen suchen.

Baeyer und Villiger haben bekanntlich eine ganze Anzahl von Verbindungen zwischen Säuren und sauerstoffhaltigen Stoffen beschrieben. P. Walden[2]) hat versucht, den noch ausstehenden Beweis für die Salznatur der in Rede stehenden Verbindungen zu erbringen. Um den Nachweis zu erbringen, daß dem Dimethylpyron basische Eigenschaften zukommen, wurde es zugleich mit Violursäure in Wasser gelöst. Dimethylpyron ließ jedoch keine Spur von Violursäureionen entstehen, es besitzt hiernach keine Spur basischer Eigenschaften. Auch die Birotation des Traubenzuckers

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 304—310. — [2]) Berichte 1901, S. 4185—4202.

wird durch Dimethylpyron nicht beeinflußt, woraus ebenfalls zu schließen ist, daß der Stoff basische Eigenschaften nicht besitzt. Aus dem Verteilungskoeffizienten des Pyrons zwischen Benzol und Wasser für sich und bei Gegenwart von Pikrinsäure folgt, daß sich das Pyron mit Pikrinsäure in Wasser verbindet. Es ist aber nicht nötig, daß die entstandene Verbindung ein Pikrat ist, wie der Verfasser glaubt schließen zu sollen. Dasselbe gilt für die Gefrierpunktsversuche mit gemischten Lösungen von Dimethylpyron und Salzsäure in Wasser, welche zudem noch das Resultat ergeben, daß Dimethylpyron als Base nicht nennenswert stärker ist denn Wasser. Weitere Messungen bestätigen diesen Befund. Während die Affinitätskonstante des Wassers $1{,}2 . 10^{-14}$ ist, ist die des Dimethylpyrons $2{,}4 . 10^{-14}$, die des Betains $7{,}6 . 10^{-13}$. Das Dimethylpyron steht somit dem Wasser bezüglich der basischen Eigenschaften 15 mal näher als dem Betain, das seinerseits schon äußerst schwach basisch ist. Da nun das Wasser als Säure ebenso stark ist wie als Base, so lag die Vermutung nahe, daß das kaum stärker basische Dimethylpyron auch als Säure fungieren werde, und zwar kaum schwächer als Wasser selbst. Die Messung ergab denn auch als Säureaffinitätskonstante für das Dimethylpyron $0{,}88 . 10^{-14}$. Im Hinblick auf die Unsicherheit der Zahlen kann man also sagen, daß das Dimethylpyron etwa gleich stark sauer wie basisch ist. Aus den bisher angeführten Resultaten ist deshalb noch nicht mit Sicherheit zu schließen, daß Dimethylpyron in wässeriger Lösung mit Säuren in nennenswertem Betrage zu Salzen zusammentreten könne. Es wäre vielmehr auch ebenso gut möglich, daß der Grund der nachgewiesenen Vereinigung eine Komplexbildung ist. Bezeichnen wir das Dimethylpyron mit D, eine Säure, mit welcher es sich vereinigt, mit HX, so würden bei Salzbildung die auftretenden Ionen $DH^{\cdot} + X'$ sein, bei Komplexbildung aber $H^{\cdot} + DX'$. Der Entscheid läßt sich experimentell erbringen. Das Dimethylpyron selbst addiert, in Wasser gelöst, Wasser und bildet dann die Ionen $DH^{\cdot} + OH'$ und $DOH' + H^{\cdot}$, erstere etwas reichlicher, wodurch seine basischen Eigenschaften ein klein wenig mehr hervortreten als die sauren. Der Beweis, daß die Dimethylpyron - Säure - Verbindungen und analoge Stoffe Salze sind, war also durch die Waldensche Arbeit immer nicht erbracht. Alfred Coehn[1]) hat deshalb die Überführung von in starker Salzsäure gelöstem Dimethylpyron durch den elektrischen Strom studiert. Es zeigte sich, daß in der Tat das Dimethylpyron zur Kathode wanderte. Eine vom Referenten durchgeführte Überschlagsrechnung ergab, daß die übergeführte Dimethylpyronmenge etwa der theoretisch zu erwartenden

[1]) Ber. 35, 2673—2677.

entspricht, so daß diese Überführungsversuche in der Tat den Beweis erbracht haben dürften, daß Dimethylpyron in sehr stark sauren Lösungen reichlich das Kation $C_7 H_{11} O_2^{\cdot}$ zu bilden vermag. Es bedarf aber doch wohl noch recht eingehender Studien auf diesen Gebieten, ehe die Frage der „Oxoniumsalze" als gelöst betrachtet werden kann.

N. Tarugi und Q. Checchi[1]) haben die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes auf eine Anzahl von Fällen ausführlich besprochen. Die Schwierigkeiten der Einordnung des Argons, der seltenen Erden u. s. w. sind schon des öfteren erörtert worden. Die Verfasser haben aber weiter auch die Löslichkeiten der bernsteinsauren, zimtsauren, benzoesauren und salicylsauren Salze des Magnesiums, Calciums, Strontiums, Baryums und Quecksilbers bei 15° und bei 100° vom Standpunkte der periodischen Gesetzmäßigkeiten erörtert. Sie finden den erwarteten Verlauf der Löslichkeitszahlen hier nicht. Dem Referenten ist es übrigens aufgefallen, daß die Verfasser gar keine Rücksicht darauf genommen haben, daß die untersuchten Salze sich zum größeren Teil durch verschiedenen Kristallwassergehalt und sicher auch durch Kristallform unterscheiden. Vergleichen kann man aber die Löslichkeiten solcher Salze nur, wenn sie isomorph sind.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

Es ist noch nicht vieles darüber bekannt, wie sich der Ionisationsgrad von Elektrolyten mit der Temperatur ändert. Wenn der Ionisationsvorgang mit einer Wärmetönung verbunden ist, so wird sich im allgemeinen auch der Ionisationsgrad mit der Temperatur verschieben. Um unsere Kenntnisse über die theoretisch und praktisch wichtigen Verhältnisse zu erweitern, haben Harry C. Jones und James M. Douglas[2]) Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 0° und 35°, ausgeführt. Die folgenden Säuren, Basen und Salze wurden gemessen: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure; Kaliumhydroxyd; Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat. Obwohl die Leitfähigkeit, wie bekannt, mit der Temperatur sehr stark wächst, so scheint doch die Änderung wesentlich auf der Änderung der Ionenbeweglichkeit zu beruhen, während die Zahl der Ionen, also der Ionisationsgrad von der Temperatur unab-

---

[1]) Gazzetta chim. Ital. 31, II, 417—445. — [2]) Amer. chem. Journ. 26, 428—453.

hängig bleibt. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit steigt bei allen untersuchten Lösungen mit der Verdünnung. Bei Säuren und Basen bleibt der Temperaturkoeffizient von 0 bis 35° konstant, bei Salzen aber steigt er mit der Temperatur.

Chemische Mechanik.

Reaktionen zwischen Ionen pflegen momentan zu verlaufen, während Reaktionen zwischen elektrisch neutralen Molekeln oft recht langsam vor sich gehen. Dafür, daß Reaktionen letzterer Art auch in Lösung ebenso schnell zu Ende gehen können wie Ionenreaktionen, hat Louis Kahlenberg[1]) neue Beispiele beigebracht. Benzol und ebenso 5 proz. Lösungen von ölsaurem Kupfer, Kobalt und Nickel in Benzol leiten schlechter als Luft, sie enthalten also sicher keine Spur von Ionen. Natrium, Magnesium, Aluminium und Zink wirken auf die Lösungen nicht ein, auch bei langandauernder Berührung nicht. Auch Lösungen von Chlorwasserstoff in Benzol leiten nicht besser als reines Benzol, und Calciumkarbonat, Magnesium, Eisen, Nickel, Kobalt und Cadmium werden durch diese Chlorwasserstofflösung nicht angegriffen, wohl aber Zink, das mit benzolischer Salzsäure heftiger reagiert als mit gleich konzentrierter wässeriger. Es besteht aber ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen der Reaktion in Benzol und der in Wasser: Berührt man das Zink mit einem Platindraht, so entwickelt sich in wässeriger Lösung der Wasserstoff bekanntlich am Platin, in der Benzollösung tritt er jedoch am Zink auf. Ölsaures Kupfer in Benzollösung wird durch Chlorwasserstoff sofort gefällt. Auch während des Fällungsvorganges ist keine Leitfähigkeit nachweisbar. Ebenso werden Nickel- und Kobaltoleat durch Salzsäure momentan und praktisch vollständig als Chloride gefällt. Viele andere Verbindungen verhalten sich analog. Ein kleiner Überschuß des Fällungsmittels macht fast allgemein auch hier, gerade wie in wässeriger Lösung, die Abscheidung des Niederschlages vollständiger. Hieraus folgt, daß die fraglichen Niederschläge auch in Benzol etwas unter Dissoziation (nicht Ionisation!) löslich sein müssen. Aus den Lösungen der Oleate des Kupfers, Kobalts und Nickels in Benzol werden durch Schwefelwasserstoff momentan die Sulfide gefällt, die zunächst ausgefällten Chloride der Metalle werden aber durch Schwefelwasserstoff nicht verändert. Während eine Lösung von Arsenchlorür in Petroläther durch Schwefelwasserstoff sofort vollständig gefällt wird, setzen sich dieselben Stoffe in Benzollösung nur sehr langsam um. Ebenso wird Zinnchlorid in Benzol durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam ausgefällt. Ammoniak und Pyridin hingegen geben beim

[1]) The Journ. of physical Chemistry 6, 1—14.

Zusammentreffen mit Chlorwasserstoff in Benzol momentan die entsprechenden Salze. Man trifft also bei Elektrolyten, die in nicht ionisierenden Lösungsmitteln gelöst sind, alle möglichen Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit an.

Die zur Gewinnung reinen Stickstoffs gern benutzte Zersetzung von Ammoniumnitrit ist bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit von Kurt Arndt[1]) ausführlich studiert worden. Temperatur und Konzentration der Lösungen des Ammoniumnitrits üben auf die Geschwindigkeit seines Zerfalles einen großen Einfluß aus, wie die folgende Übersicht zeigt:

Normalität	60°	70°	75°	80°
0,60	0,37	1,11	1,96	3,2
0,55	0,30	0,83	1,40	2,23
0,50	0,24	0,61	1,00	1,56
0,45	—	0,45	0,70	1,09
0,40	—	0,31	0,49	0,74
0,35	—	—	0,32	0,48
0,30	—	—	0,20	0,28

Die unter den Temperaturen eingetragenen Zahlen sind Kubikcentimeter Stickstoff, welche je 20 ccm Lösung der in der Tabelle angegebenen Normalität in einer Minute entwickeln. Es ergibt sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit angenähert der dritten Potenz der Konzentration der Lösungen proportional ist. Sowohl Ammonsalze wie Nitrite beschleunigen die Zersetzung, während viele andere Salze, namentlich Alkalisulfate, verzögernd wirken. Am stärksten hindernd wirkt Ammoniak, am stärksten beschleunigend freie Säure. Hieraus kann man schließen, daß die freie salpetrige Säure der Hauptfaktor der Reaktion ist, indem sie auf das nicht ionisierte Ammoniumnitrit einwirkt.

Edgar von Pickardt[2]) hat die Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen untersucht. Ist ein Stoff einer kristallisierenden Schmelze in wechselnder Kristallisation zugemischt, so geht die Kristallisationsgeschwindigkeit zurück proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des zugesetzten Stoffes. Verschiedene Stoffe üben die gleiche Wirkung aus, wenn ihre molekulare Konzentration die gleiche ist. Man kann also die Kristallisationsgeschwindigkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzen. Sind zwei verschiedene Fremdstoffe zugleich in der kristallisierenden Schmelze gelöst, so addieren sich nicht etwa die Einzelwirkungen der beiden, sondern der Einfluß ist durch die Wurzel aus der molekularen Gesamtkonzentration der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 64—90. — [2]) Ibid. 42, 17—49.

beiden Stoffe bestimmt. Man kann deshalb die unbekannte molekulare Verunreinigung einer kristallisierenden Schmelze ableiten, wenn man den Einfluß eines weiteren bekannten Zusatzes auf die Kristallisationsgeschwindigkeit studiert.

In einem Aufsatze „Analytische Chemie und Phasenregel“ beleuchtet Wilder D. Bancroft [1]) die Beziehungen zwischen analytischer und physikalischer Chemie. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Beziehungen sehr zu wünschen übrig lassen — zum beiderseitigen Schaden.

Mit einem beim Schmelzen dissoziierenden Stoff können unterhalb seines Schmelzpunktes allgemein zwei Mischungen der beiden Dissoziationsprodukte im Gleichgewicht stehen. Diese Mischungen enthalten die Dissoziationsprodukte in anderem Mischungsverhältnis als der feste Stoff, in der einen Mischung überwiegt der eine, in der anderen Mischung der andere Bestandteil. Wenn kristallisiertes Calciumchloridhexahydrat $CaCl_2 . 6 H_2O$ mit seiner mit Wasser versetzten Schmelze im Gleichgewicht steht, so muß bei steigendem Salzgehalt der Schmelze die Gleichgewichtstemperatur erst steigen, dann wieder fallen, und zwar wird das Maximum der Gleichgewichtstemperatur erreicht, wenn die kristallisierte und die flüssige Phase gleiche Zusammensetzung haben. Bakhuis Roozeboom hatte nun angenommen, daß der ansteigende und der abfallende Ast der Schmelzpunktkurve stetig, ohne Knick ineinander übergehen müssen. Le Chatelier hingegen behauptete, die Kurven träfen sich in einem scharfen Knicke, und die Zusammensetzung der Schmelze sei bei diesem Knicke nicht gleich der der festen Phase. Zur Entscheidung der Streitfrage hat Frank Austin Lidbury [2]) Versuche mit Calciumchloridhexahydrat und mit Anilinphenolat $C_6H_5NH_2 . C_6H_5OH$ angestellt, welche ergaben, daß die Annahmen Roozebooms die richtigen sind. Sehr interessante Resultate ergab auch das Studium der Kristallisationsgeschwindigkeiten. Wurden die Schmelzen der beiden beim Schmelzen dissoziierenden Stoffe mit einem der Zerfallprodukte versetzt, so gingen die Kristallisationsgeschwindigkeiten durch jedes der Zerfallprodukte zurück, so zwar, daß die beiden so erhaltenen Kurvenstücke vollkommen stetig ineinander übergingen. Bei nicht dissoziierenden Stoffen ist das aber nicht der Fall. Versetzt man Schwefelsäure einerseits mit Wasser, anderseits mit Schwefeltrioxyd, so bekommt man eine Kurve mit scharf ausgeprägtem Maximum.

Im allgemeinen wird die Löslichkeit von Wasser für irgend ein Gas durch das Mitlösen anderer Stoffe mehr oder weniger

[1]) The Journ. of physical Chemistry 6, 106—117. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 453—467.

stark verändert. Dieser Einfluß war auch schon hinsichtlich der Löslichkeit des Ammoniaks bekannt. Er ist jetzt nochmals durch R. Abegg und H. Riesenfeld[1]) untersucht worden. Aus Natronlauge elektrolytisch entwickeltes Knallgas wurde durch eine spiralförmig aufgewundene Glasröhre geleitet, in der sich das wässerige Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Salzen befand. Der Gasstrom, der sich in der Spirale bis zu dem gesuchten Partialdruck mit Ammoniak gesättigt hatte, wurde dann durch ein mit 0,01 normaler Salzsäure gefülltes Leitfähigkeitsgefäß geleitet. Aus der Änderung der Leitfähigkeit der Salzsäure kann in bekannter Weise die übergeführte Menge Ammoniak berechnet werden, während durch ein Kupfervoltameter das entwickelte Knallgasvolum angegeben wurde. Aus beiden Größen findet man den Partialdruck des Ammoniaks. Von den erhaltenen Resultaten ist in erster Linie anzugeben, daß der Partialdruck des Ammoniaks, zu 0,5- bis 1,0-fach normal gelöst in Wasser oder Salzlösungen, sehr nahe dem Henryschen Gesetz folgt. Der Partialdruck des Ammoniaks ändert sich bei den Lösungen der meisten Salze sehr nahe proportional der Salzkonzentration. Die Wirksamkeit der verschiedenen Salze ist sehr verschieden groß. Unter den untersuchten Salzen, welche schwächer wirken, finden sich nur solche mit einwertigen Anionen, die mit mehrwertigen Anionen wirkten alle stärker. Von einwertigen Anionen gehören zu den stärker wirkenden OH'; F'; BO_2'; CH_3CO_2'; HCO_2'; ClO_3'; BrO_3' und JO_3'. Nach Ansicht der Verfasser steht die Wirkung der Anionen in naher Beziehung zu ihrer Hydratisierungstendenz, indem starke Neigung zur Hydratbildung den Ammoniakdruck stark erhöht. Die Wirkung eines Salzes setzt sich demnach bis zu einem gewissen Grade additiv zusammen aus der Wirkung der Ionen. Die Kationen, ihrer Wirkung nach geordnet, ergeben die Reihe Li; NH_4; Na; K; die Anionen geben die Reihe J; Br; Cl; OH. Der Einfluß der zugesetzten Salze auf den Ammoniakpartialdruck ist wohl größtenteils ein physikalischer, jedoch spielen ohne Zweifel auch chemische Vorgänge, Komplexbildung und dergleichen, eine Rolle.

Es sind zahlreiche Fälle bekannt, daß die Löslichkeiten von Stoffen mit der Temperatur zunächst steigen, ein Maximum erreichen und wieder zurückgehen. Bei graphischer Darstellung zeigt sich die Löslichkeitskurve dann in der Regel aus zwei Stücken zusammengesetzt, die im Punkte der maximalen Löslichkeit unter einem Winkel zusammenstoßen. Der Grund für diesen Kurvenverlauf ist die Tatsache, daß bei der Temperatur des Knickes der Bodenkörper eine Umwandlung erfährt. Die Fälle, wo bei einer maximalen Löslichkeit eine solche Umwandlung nicht statt-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 84—107.

findet und die Kurve infolgedessen stetig durch den höchsten Punkt hindurchgeht, sind selten. Georg A. Hulett und Lucius E. Allen[1]) haben durch eine sehr sorgfältige Arbeit gezeigt, daß beim Gips ein solcher Fall vorliegt. Die folgende Tabelle gibt unter *g* die Gramme $CaSO_4$ in 1000 ccm der Lösung bei den eingeschriebenen Temperaturen, unter *M.-M.* die Millimole ebenfalls in 1000 ccm:

t	*g*	*M.-M.*	*t*	*g*	*M.-M.*
0°	1,759	12,926	45°	2,084	15,310
10°	1,929	14,177	55°	2,010	14,761
18°	2,016	14,817	65.3°	1,932	14,200
25°	2,081	15,295	75°	1,848	13,575
30°	2,091	15,361	100°	1,620	11,900
35°	2,096	15,405	107°	—	(11,390)
40°	2,097	15,413			

Das Maximum liegt, wie ersichtlich, bei etwa 40°. Der Grund für das Auftreten des Maximums ist einstweilen noch unbekannt.

V. Rothmund und N. T. M. Wilsmore[2]) haben über die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung gearbeitet. Die Verfasser begründen zunächst den Satz: Wenn ein Stoff die Löslichkeit eines anderen Stoffes in einem Lösungsmittel beeinflußt, so beeinflußt der andere Stoff die Löslichkeit des ersten im selben Sinne. Der Satz wurde experimentell geprüft. Wo der Satz wegen Mischbarkeit in allen Verhältnissen (z. B. Essigsäure und Wasser) scheinbar keinen Sinn hat, läßt er sich doch prüfen, indem man die Löslichkeit durch Verteilungsverhältnisse mißt (z. B. Essigsäure verteilt zwischen Wasser und Chloroform). Die von den Verfassern abgeleitete Formel fand ihre Bestätigung an den Systemen Wasser, Kaliumsulfat, Phenol; Wasser, Baryumnitrat, Phenol; Wasser, Kaliumsulfat, Essigsäure; Wasser, Chlorkalium, Phenol; Wasser, Chlornatrium, Phenol. Rechnung und Versuch stimmten aber gar nicht bei den Systemen Wasser, Borsäure, Kaliumsulfat; Wasser, Borsäure, Baryumnitrat und Wasser, Borsäure, Chlornatrium. Der Grund hierfür sind wohl Vorgänge irgend welcher Art in der Lösung, vermutlich Komplexbildungen, zu denen ja Borsäure bekanntlich sehr neigt. Dafür spricht auch, daß Borsäure und Kaliumsulfat ihre Löslichkeiten gegenseitig erhöhen. Die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform wird durch Säuren und Salze teils in normaler, teils in anormaler Weise beeinflußt. Vermutlich sind die Abweichungen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 667—679. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 611—628.

hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Ionisation der Salze durch den Zusatz der Essigsäure sehr beträchtlich geändert wird.

Es ist nicht notwendig, daß die Lösungswärme eines Stoffes bei verschiedenen Temperaturen dasselbe Vorzeichen hat. So ist nach Versuchen von Albert Colson[1]) die Verdünnungswärme beliebiger Kochsalzlösungen bei 52° Null, oberhalb 52° ist sie positiv, unterhalb negativ. Dementsprechend bekommt man lauter Kurven, die sich bei 52° schneiden, wenn man die Lösungswärmen nach der Temperatur für verschiedene Konzentrationen darstellt. Zusätze von Salzsäure oder Natronlauge verschieben diesen kritischen Punkt beträchtlich. So verlegt normale Salzsäure den Umkehrpunkt der Wärmetönung auf 83°; normale Natronlauge auf 80°; doppelt normale Salzsäure auf 100°; doppelt normale Natronlauge auf 100,8°.

Ferner soll die Temperatur, bei welcher die Verdünnungswärme einer Salzlösung Null wird, eine charakteristische Konstante des Salzes und von der Verdünnung unabhängig sein. Die kritische Temperatur ist für Natriumchlorid 52°, für Kaliumchlorid 64,5°, für Natriumnitrat 116°, für Kaliumnitrat 122°.

Nach einer Untersuchung von Kohnstamm und Cohen besitzt das $^8/_3$-Hydrat des Cadmiumsulfats eine eigentümliche Löslichkeitskurve, indem die Löslichkeit bei steigender Temperatur erst abnimmt, bei 15° ein Minimum erreicht und dann wieder zunimmt. Dementsprechend muß die Lösungswärme unterhalb 15° positiv sein, oberhalb 15° aber negativ. Versuche, welche H. B. Holsboer[2]) angestellt hat, haben diese Forderung der Theorie vollkommen bestätigt; denn es ist

bei der Temperatur . . .	5°	10°	15°	20°	25°	
die Lösungswärme . . .	+219	+165	+3	—620	—1221	Kal.

Alwin Mittasch[3]) hat die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds eingehend studiert. Bei tiefen Temperaturen verhält sich das Gas hinsichtlich der Wärmeausdehnung normal, aber schon bei 30° treten Abweichungen auf, hier beginnt die Zersetzung schon merkbar zu werden. Der Dampfdruck der Flüssigkeit beträgt bei 1,2° 130 mm, bei 22,2° 320 mm. Bei der Zersetzung unter 100° tritt glatter Zerfall in Nickel und Kohlenoxyd ein, Kohlendioxyd und Kohle, welche andere als Zersetzungsprodukte erhalten haben wollen, wurden nie beobachtet. Beim Studium des Zerfalles der Verbindung durch Temperatursteigerung wurde der Dissoziationsstand aus dem Drucke, der sich im geschlossenen Apparat herstellte, erschlossen. Da der chemische Vorgang mit Volumänderung verknüpft ist, so muß das Gleich-

[1]) C. R. de l'Acad. **133**, 585—587; 1207—1209. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 691—710. — [3]) Ibid. **40**, 1—87.

gewicht durch den Druck in bestimmter Weise beeinflußt werden. Der Versuch ergab Übereinstimmung mit dieser theoretischen Forderung. Nickel verschiedener Form führt zu verschiedenen Gleichgewichtszuständen. Es ist interessant, daß feinstes Nickelpulver einen größeren Nickelkohlenoxyddruck gibt als grobes Pulver oder Blech. Hiermit ist der experimentelle Nachweis geliefert, daß Nickel im Zustande feinster Verteilung einen höheren Dampfdruck hat als in kompakter Form. Die Bildungswärme des Nickelkohlenoxyds ergab sich bei direkter Bestimmung zu 52 Kal. Wird hiervon der Wärmewert der bei der Reaktion gewonnenen Arbeit subtrahiert, so bleiben 43,63 Kal. Berechnet man den Wert aus der Gleichgewichtsänderung mit der Temperatur, so findet man je nach Beschaffenheit des verwendeten Nickels 23 bis 32 Kal., also einen wesentlich kleineren Wert. Was die Ordnung der Vorgänge anbetrifft, so ist der Zerfall, wie zu erwarten, monomolekular, die Bildung hingegen ist dimolekular (bezw. trimolekular). Die Ordnung des wirklichen Vorganges ist also auch hier, wie so oft, von wesentlich niederer Stufe, als man aus der Reaktionsgleichung zunächst schließen würde. Der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit ist, wie zu erwarten war, weit größer als der der Bildungsgeschwindigkeit. Daher der fortschreitende Zerfall mit steigender Temperatur. Fremdstoffe beeinflussen die Reaktion zum Teil sehr stark. Eine besonders starke Giftwirkung übt Sauerstoff aus, so daß schon durch kleine Mengen dieses Gases die Reaktion zum Stillstande kommt. Schwefelwasserstoff hebt als Gegengift die Wirkung des Sauerstoffs auf. Quecksilber begünstigt sowohl die Bildung wie den Zerfall des Karbonüls, Wasser jedoch übt gar keinen Einfluß aus.

R. Hollmann[1]) hat die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle untersucht. Es wurde die Reihe $x\,ZnSO_4 . 7\,H_2O + y\,MnSO_4 . 7\,H_2O$ untersucht. Die Mischkristalle dieser Reihe zerfallen bei Temperaturen, die von der Zusammensetzung der Kristalle abhängig sind, in Mischkristalle des Tetrahydrats und deren gesättigte Lösung. Die Spaltungstemperaturen *t* können dilatometrisch in bekannter Weise gut bestimmt werden. Es wurde gefunden:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Die graphische Darstellung gibt eine flache, von der Geraden nicht stark abweichende Kurve. Es ordnen sich also auch die Spaltungstemperaturen dem Satze unter, daß die Eigenschaften isomorpher Mischkristalle mehr oder weniger angenähert mit Hilfe der Gesellschaftsrechnung aus den Eigenschaften der Komponenten und deren Mischungsverhältnis berechenbar sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 561—576.

Nr.	x	y	t
1	0,000	1,000	10,0
2	0,081	0,919	14,0
3	0,163	0,837	17,5
4	0,218	0,782	20,0
5	0,286	0,714	23,0
6	0,372	0,628	25,8
7	0,457	0,543	27,6
8	0,563	0,437	30,8
9	0,628	0,372	33,0
10	1,000	0,000	40,0

Wasser löst 2,08 Teile Dimethylammoniumchlorid, Chloroform 0,269 Teile. Man sollte also annehmen, daß bei Verteilung des Salzes zwischen beiden Lösungsmitteln, wenigstens in konzentrierten Lösungen, wo das Salz nur zum kleineren Teil ionisiert ist, auch ein entsprechender Teil des Stoffes im Chloroform verbleibt. Dem ist aber nicht so, es bleibt, wie A. Hantzsch[1]) gefunden hat, fast nichts im Chloroform. Der Verfasser nimmt deshalb an, daß das Salz als solches im Wasser eine Umwandlung erfahre, z. B. ein Hydrat bilde, das in Chloroform unlöslich ist. Es erscheint hiernach möglich, daß auch die anderen Salze als solche und auch als Ionen im Wasser als Hydrate vorhanden sind.

A. Hantzsch und August Vogt[2]) haben weiter die Verteilung sehr vieler Stoffe zwischen verschiedenen, sich nicht mischenden Lösungsmitteln untersucht, um daraus Aufschlüsse zu gewinnen über den Zustand der gelösten Stoffe. Die Versuche lassen sich in zwei Gruppen einteilen, bei den einen wurde die Temperatur variiert, bei den anderen die Konzentration. Wie nicht anders zu erwarten war, erwiesen sich manche Verteilungsverhältnisse als sehr konstant, während andere sich mit Temperatur und Konzentration sehr stark änderten. Das eine Lösungsmittel war in der Regel Wasser oder ein dem Wasser verwandter Stoff, z. B. Glycerin. Wenn sich das Verteilungsverhältnis zwischen zwei Lösungsmitteln änderte, so suchten die Verfasser zu entscheiden, auf welches der Lösungsmittel die Änderung zurückzuführen sei, indem sie ein drittes und viertes Lösungsmittel mit hinzuzogen. Ändert sich das Verteilungsverhältnis nämlich zwischen dem ersten und zweiten Lösungsmittel, nicht aber zwischen dem zweiten und dritten, zweiten und vierten u. s. w., so wird die Veränderlichkeit Vorgängen im ersten Lösungsmittel zugeschrieben. Als Grund für die Veränderlichkeit wird Entstehung von Hydraten

[1]) Verhandlungen der Naturforscherversammlung 1901, S. 150—152. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 705—742.

und analogen Stoffen in den Lösungen angenommen. So soll Jod in der violetten Chloroformlösung in freiem Zustande vorhanden sein, in den braunen Lösungen in Wasser, Glycerin und Äther aber als Hydrat, Glycerat und Ätherat, was mit der Veränderlichkeit der Verteilungsverhältnisse in Einklang wäre. — Die Temperatur hat einen nur geringen Einfluß auf das Verteilungsverhältnis von Quecksilberchlorid zwischen Wasser und Toluol, Cyanwasserstoff zwischen Wasser und Benzol, Äthylencyanid zwischen Wasser und Chloroform, Aceton zwischen Wasser und Toluol, Formaldehyd zwischen Wasser und Äther, Chloralhydrat zwischen Wasser und Äther, Chloralhydrat zwischen Wasser und Toluol, Ammoniak zwischen Toluol und Luft. Die Temperatur beeinflußt aber anderseits stark die Verteilung der basischen Stoffe Trimethylamin, Triäthylamin, Pyridin und Collidin zwischen Wasser und Toluol, und zwar bei steigender Temperatur zu Ungunsten des Wassers. Aus der großen Zahl der anderen untersuchten Beispiele mag noch als besonders interessant hervorgehoben werden, daß die Verteilung des Jods zwischen zwei braun lösenden Lösungsmitteln, Glycerin und Äther, bei wechselnder Temperatur unverändert bleibt. Bei veränderlicher Konzentration steigt die Konzentration des Jods im Chloroform rascher als im Glycerin. Das ist in Übereinstimmung mit der Annahme von Glyceraten in der Glycerinlösung.

Elektrochemie.

Theodor W. Richards und George W. Heimrod[1]) haben eine sehr sorgfältige Arbeit über die Genauigkeit des verbesserten Voltameters veröffentlicht. Das übliche Silbervoltameter zeigt mitunter Fehler, die durch Veränderung des Elektrolyten an der Anode hervorgerufen werden. Sie können deshalb durch wirksame Trennung des Kathoden- und Anodenraumes vermieden werden. Mit leichter durchlässigen Diaphragmen erreicht man den Zweck noch nicht vollständig, die bekannten Pukalschen Zellen bewähren sich von den üblichen Diaphragmen am besten. Anstatt ein Diaphragma zu verwenden, kann man auch so verfahren, daß man die Anode in konzentrierterer und deshalb spezifisch schwererer Lösung unten anordnet, die Kathode in verdünnterer Lösung oben. Die Verfasser bezeichnen ihr verbessertes Zellvoltameter als Coulometer. Es ist ein empfehlenswerter Vorschlag, diesen gut gewählten Namen an Stelle des unzweckmäßigen und zu Verwechselungen mit Voltmeter Veranlassung gebende „Voltameter“ zu benutzen. Schaltet man mehrere Coulo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 302—330.

meter mit verschieden großen Platinkathoden hintereinander, so differieren die niedergeschlagenen Silbermengen nur um 0,004 Proz. im Mittel oder um 0,008 Proz. im Maximum. Die Strommessung mit einem derartigen Coulometer gehört demnach zu den exaktesten Meßmethoden. Der Silberniederschlag ist übrigens nicht sofort rein, er schließt vielmehr immer etwas von der Elektrolytflüssigkeit ein, die sich nur durch sehr langes Waschen mit Wasser beseitigen läßt. Die letzte Feuchtigkeit wird auch bei scharfem Trocknen nur sehr schwer abgegeben. Nach dem Trocknen bei 130 bis 160° macht der weitere Verlust durchschnittlich immer noch 0,018 Proz. aus. Nach Anbringung aller Korrekturen berechnen die Verfasser das elektrochemische Äquivalent (1 Coulomb) des Silbers zu 0,0011173 bis 0,0011176, im Mittel zu 0,0011175 g, das des Kupfers zu 0,00032929 g. Aus diesen Zahlen berechnet sich das Atomgewicht des Kupfers zu 63,631, während auf rein chemischem Wege 63,604 gefunden wurde.

Auch P. Farup[1]) hat versucht, das Silbervoltameter zu verbessern. Bei der üblichen Form des Silbervoltameters kommt das Silber aus der Nitratlösung bekanntlich kristallisiert heraus, und die einzelnen Kriställchen lösen sich leicht los, wodurch bei der Wägung Fehler entstehen können. In ganz kompakter, fest haftender Form kommt nun aber das Silber bekanntlich aus Kaliumsilbercyanid heraus. Man kann jedoch das Silbervoltameter nicht ohne weiteres mit dieser Lösung beschicken, da sich Silber unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs in Cyankalium löst. Hält man aber den Sauerstoff von der Platinkathode, an der sich das Silber niederschlägt, fern, so liefert das Cyanid-Silbervoltameter richtige Zahlen. Nach Ansicht des Verfassers ist es bei sehr schwachen Strömen sogar dem Nitratvoltameter überlegen. Zum Abhalten des Sauerstoffs von der Kathode hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Kathode von allen Seiten mit dem Silberblech zu umgeben, denn dieses von Cyankalium umgebene Silber fängt den von allen Seiten herandiffundierenden Sauerstoff vollständig fort.

Aus einer Arbeit von Thomas R. Lyle und Richard Hosking[2]) über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeit und der Zähigkeit von Chlornatrium sind die folgenden interessanten und wichtigen Daten über den Einfluß der Temperatur auf den Grad der Ionenspaltung des Chlornatriums zu entnehmen. α ist, wie üblich, der ionisierte Bruchteil des Salzes:

Mole NaCl im Liter	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
α bei 0°	0,897	0,830	0,763	0,723	0,640	0,565	0,493
α bei 100°	0,893	0,824	0,723	0,650	0,560	0,482	0,414

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 569—571. — [2]) Philos. Mag. (6) 3, 487—498.

Wie zu erwarten war, ist der Einfluß bei den konzentrierten Lösungen weit größer als bei den verdünnten. Bei allen Lösungen geht mit steigender Temperatur die Ionisation zurück, woraus hervorgeht, daß der Ionisationsvorgang mit Wärmeentwickelung verbunden ist.

Die Hittorfschen Überführungszahlen differieren zum Teil nicht ganz unbeträchtlich von denen, welche andere Forscher gefunden haben. W. Hittorf[1]) hat sich bemüht, den Grund der Differenzen aufzufinden. Es hat sich ergeben, daß die verwendeten tierischen Membrane Fehler verursacht haben, welche bei Verwendung von feinsten Seidengeweben oder dünnen Tonplatten als Scheidewände nicht auftraten. Die tierische Membran (Darmhaut) gibt übrigens nicht bei den Lösungen aller Salze Fehler. Wo letztere auftraten, ließen sich die dadurch hervorgerufenen Schlieren nach der Töplerschen Methode wahrnehmen.

A. Smits[2]) hat eine sehr wichtige Untersuchung über den Verlauf des Faktors *i* (d. i. das Verhältnis der infolge der Dissoziation vorhandenen gesamten Zahl von Teilchen zu der Zahl der ohne Dissoziation vorhandenen Moleküle) bei mäßig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration ausgeführt. Von verschiedenen Lösungen (Salze, Schwefelsäure, Zucker) wurde möglichst genau die Dampfspannung, der Siedepunkt und der Gefrierpunkt gemessen. Es sollte ermittelt werden, wie weit der von der Thermodynamik geforderte Zusammenhang dieser drei Größen durch den Versuch seine Bestätigung findet und wie weit die aus den verschiedenen Messungen berechneten *i*-Werte sich der Arrheniusschen Theorie anschließen. Ein sehr empfindliches, aus Wasser, Anilin und Öl kombiniertes Manometer zeigte einen Druck von 1 mm Wasser schon durch einen Ausschlag von 30 mm an. Die aus den Dampfdrucken berechneten *i*-Werte seien hier kurz zusammengestellt:

1. Chlornatrium:

Mole in 100 g Wasser	0,0591	0,0643	0,1077	0,4527	0,4976	1,0808	1,2521
i	1,79	1,76	1,72	1,70	1,70	1,723	1,730

2. Schwefelsäure:

Mole in 100 g Wasser	0,0951	0,1208	0,4215	0,9762
i	2,03	1,87	1,93	2,063

3. Kaliumnitrat:

Mole in 100 g Wasser	0,0400	0,1450	0,5997	0,9288
i	1,84	1,58	1,39	1,304

4. Rohrzucker:

Mole in 100 g Wasser	0,0500	0,1723	0,4541	1,0089
i	1,00	1,03	1,05	1,08

[1]) Arch. néerland. sc. exact. et nat. (2) 6, 671—688; Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 613—629. — [2]) Ibid. 39, 385—432.

Aus den Zahlen ersieht man, daß (in Übereinstimmung mit den bekannten Resultaten Dietericis) die *i*-Werte im allgemeinen, in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie, mit steigender Konzentration kleiner werden, daß sie aber durch ein Minimum gehen und dann wieder wachsen. Aus den Messungen der molekularen Siedepunktserhöhung wurden die folgenden *i*-Werte berechnet:

1. Natriumchlorid:

Mole in 1000 g Wasser	0,0617	0,1277	0,5590	1,1180
i	2,00	1,81	1,79	1,931

2. Natriumnitrat:

Mole in 1000 g Wasser	0,0462	0,0852	0,4448	0,8630
i	1,83	1,81	1,72	1,71

3. Silbernitrat:

Mole in 1000 g Wasser	0,0473	0,0908	0,4409	0,9146
i	1,79	1,78	1,67	1,56

4. Baryumnitrat:

Mole in 1000 g Wasser	0,0461	0,0868	0,4233	0,8890
i	2,71	2,33	2,12	1,97

5. Strontiumnitrat:

Mole in 1000 g Wasser	0,0429	0,0848	0,4142	0,9005
i	2,24	2,22	2,29	2,34

6. Bleinitrat:

Mole in 1000 g Wasser	0,0474	0,0869	0,4174	0,8793
i	2,84	1,99	1,93	1,80

Als wichtigstes Resultat der Untersuchung ist hervorzuheben, daß der Ionisationsgrad nicht sehr verdünnter Lösungen durch Molekulargewichtsbestimmung allein nicht sicher ermittelt werden kann, da Komplexbildungen, Polymerisations- und Assoziationsvorgänge die Wirkung der Ionisation mehr oder weniger vollständig überdecken können.

Verschiedene Forscher, unter ihnen auch Friedrich Kohlrausch, nehmen an, daß die Ionen um sich Atmosphären des Lösungsmittels verdichten und bei der Wanderung mit sich führen. Diese Lösungsmittelatmosphären müssen naturgemäß einen großen Einfluß auf die Beweglichkeit der Ionen ausüben, und es ist deshalb von großem Interesse, die Beweglichkeiten einzelner Ionen nicht nur bei verschiedenen Konzentrationen in einem Lösungsmittel, sondern womöglich in verschiedenen Lösungsmitteln zu kennen. Hermann Schlundt[1]) hat von diesem Gesichtspunkte aus die Überführung des Silbernitrats in Acetonitril und in Pyridin als Lösungsmittel studiert. Während die Beweglichkeit des Silber-

[1]) The Journ. of Physical Chem. 6, 159—171.

ions in Wasser mit steigender Verdünnung etwas abnimmt, nimmt sie in den organischen Lösungsmitteln umgekehrt beträchtlich zu, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Normalität	1	1/2	1/4	1/10	1/25	1/40
in Acetonitril	38,3	—	42,2	44,8	47,3	—
in Pyridin	32,6	34,2	—	39,0	—	44,0

Die Zahlen sind die nach Hittorf berechneten Überführungszahlen des Silberions. Die relativen Beweglichkeiten sind also in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Verdünungen sehr verschieden. Vermutlich sind die Zahlen durch Komplexbildungen gefälscht.

Die Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit der Flammen und Gase ist von Alexandre de Hemptinne[1]) neu bearbeitet worden. Mit Hilfe eines Galvanometers fand er, daß gewöhnliches Knallgas im Moment der Explosion den Strom leitet, und zwar merkwürdigerweise unipolar. Es scheint, daß nur das entstandene flüssige Wasser die Leitung vermittelt. Das Elektrodenmaterial läßt keinen Einfluß erkennen, auch wächst die Stromleitung nicht so schnell wie die Spannung. Bei der Explosion von Chlorknallgas oder Kohlenoxydknallgas tritt keine Spur von Leitfähigkeit auf.

William T. Mather[2]) hat einen neuen Apparat zur Bestimmung relativer Ionengeschwindigkeiten konstruiert und mit diesem Resultate erhalten, die sehr zuverlässig zu sein scheinen. Es wurde erhalten:

1. für 0,1 normale Silbernitratlösung:

Temperatur	0°	29,1°	47,5°
relative Geschwindigkeit des Anions	0,5411	0,5317	0,5280

2. für 0,025 normale Silbernitratlösung:

Temperatur	0°	45°
relative Geschwindigkeit des Anions	0,5377	0,5246

3. für 0,025 normale Silberacetatlösung:

Temperatur	0°	28,3°	46,5°
relative Geschwindigkeit des Anions	0,378	0,382	0,389

Die Anionengeschwindigkeit für absolut alkoholische 0,10805 normale Silbernitratlösung von 20° ist 0,594; für dieselbe Lösung in 49,7 proz. Alkohol bei 24° ist sie 0,533. Für die 0,1 normale wässerige Silbernitratlösung berechnen sich die folgenden absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten (Centimeter pro Sekunde mal 10^6)

Temperatur	0°	18°	25°	29,1°	45°
NO_3'	382	522	597	621	842
$Ag^{\cdot}$	324	455	524	548	753

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 345—352. — [2]) Amer. Chem. Journ. 26, 473—491.

Friedrich Kohlrausch[1]) hat gefunden, daß der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeiten nicht nur bei den einwertigen Kationen, sondern auch bei den einwertigen, einatomigen Anionen eine Funktion der Beweglichkeit selbst ist. Spezifische Eigentümlichkeiten der Ionen lassen sich also in dieser Hinsicht nicht erkennen. Um das zu erklären, nimmt der Verfasser an, daß die Ionen Wasseratmosphären um sich verdichten und bei ihrer Bewegung mit sich führen. Je nach der Natur der Ionen ist die Wasseratmosphäre verschieden groß, wodurch die Verschiedenheit der Beweglichkeit erklärt würde. Die nicht einwertigen Kationen und die weder einwertigen noch einatomigen Anionen scheinen in dieser Hinsicht verschiedenen Gruppen zugeteilt werden zu müssen. Für die nachbenannten Ionen sind die Beweglichkeiten bei 18°: Li = 33,44; Na = 43,55; K = 64,57; Rb = 67,6; Cs = 68,2; NH_4 = 64,4; Tl = 66,00; Ag = 54,02; F = 46,64; Cl = 65,44; Br = 67,63; J = 66,40; SCN = 56,63; NO_3 = 61,78; ClO_3 = 55,03; JO_3 = 33,87.

Friedrich Kohlrausch[2]) hat noch eine weitere Arbeit „Über den Temperatureinfluß auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser" veröffentlicht, die sehr interessante und wichtige Resultate ergeben hat. Wenn K_{18} die Leitfähigkeit bei der Temperatur 18° ist, so ist die Leitfähigkeit K_t bei der Temperatur t^0

$$K_t = K_{18}\,[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2].$$

Berechnet man unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers α und β für unendliche Verdünnung, so ändert sich β im selben Sinne wie α, und es ist sehr nahe

$$\beta = 0{,}0163\,(\alpha - 0{,}0174).$$

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur ist also durch eine einzige Konstante gegeben. Die Formel ergibt ferner, daß alle verdünnten Lösungen bei — 39° nichtleitend werden. Das Aufhören des Leitens kommt daher, daß bei — 39° die Wanderungsgeschwindigkeit aller Ionen gleich Null wird. Da das für alle Ionen zutrifft, muß der Grund hierfür in der Beschaffenheitsänderung des Wassers liegen. Es setzt bei — 39° den Ionen einen so großen Widerstand entgegen, daß die Bewegung praktisch aufhört. Die Messungen der inneren Reibung des Wassers haben zu der Formel

$$\eta = 2{,}989\,(t + 38{,}5) - 1{,}40\ CGS$$

geführt, wonach ebenfalls in Übereinstimmung mit obigem die

---

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin **26**, 572—580; 581, 587. — [2]) Ibid. 1901, S. 1025—1033.

Beweglichkeit bei — 38° gleich Null wird. Diese beiden Temperaturkoeffizienten stimmen übrigens auch bei konzentrierteren Lösungen angenähert überein. Auch die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der einzelnen Ionen in Wasser ergaben bei der Berechnung sehr einfache Gesetzmäßigkeiten. Es genügt, die Beweglichkeit eines Ions bei einer einzigen Temperatur zu kennen, man kann dann ohne individuelle Konstanten die Beweglichkeit für jede andere Temperatur berechnen.

Wie bekannt ist, bestehen gewisse Beziehungen zwischen Lösungsvermögen, Ionisierungsvermögen, Dielektrizitätskonstante und Assoziationsgrad von Lösungsmitteln; wobei nicht verschwiegen werden darf, daß es nicht wenig Ausnahmen von den Regeln gibt. M. Centnerszwer[1]) hat unter diesen Gesichtspunkten flüssiges Cyan und flüssigen Cyanwasserstoff als Lösungsmittel untersucht. Flüssiges Cyan leitet sehr wenig, seine Leitfähigkeit ist kleiner als 7.10^{-6}. Auch Lösungen von Salzen in ihm leiten nicht besser, woraus zu schließen wäre, daß die Salze in ihm nicht nachweisbar ionisiert sind. Das Cyan ist überhaupt ein sehr schlechtes Lösungsmittel, wie aus Versuchen mit 54 Stoffen, organischen und anorganischen, zu schließen ist. Es bestätigen sich also an ihm die gewöhnlichen Regelmäßigkeiten. Jedoch erscheint es dem Referenten doch etwas zu kühn, wenn der Verfasser an der Hand dieser Regelmäßigkeiten weiter schließt, daß das flüssige Cyan nicht die Formel $(CN)_2$ habe. Wenn weiter für die einfache Formel angeführt wird, daß der Kochpunkt des Cyans unter dem der Cyanwasserstoffsäure liegt, so ist das ebenfalls nicht einwandsfrei, denn sonst müßte der außerordentliche Kochpunktunterschied zwischen Wasser und Sauerstoff auch nur auf Assoziation des ersteren zurückgeführt werden, was wohl kaum angeht. Es gibt hier eben keine durchgreifenden Gesetzmäßigkeiten. Cyanwasserstoff hat ein großes Ionisierungsvermögen, eine große Dielektrizitätskonstante, größer als die des Wassers, aber doch nur eine kleine Leitfähigkeit, 5.10^{-6}. Jodkalium und Trimethylsulfoniumjodid leiten in Wasser etwa nur ein Viertel so gut wie in Cyanwasserstoff. In letzterem ist also nicht nur die Ionenspaltung eine sehr vollständige, sondern auch die Ionenbeweglichkeit eine sehr große. Da die Ionenspaltung schon in den konzentrierteren Lösungen eine sehr weitgehende ist, so wächst die molekulare Leitfähigkeit mit fortschreitendem Verdünnen nur noch wenig an.

Die antiseptische Wirkung des Wasserstoffions ist schon mehrfach studiert worden. Eine neue darauf bezügliche Untersuchung von Manfred Bial[2]) hat ergeben, daß die verschiedenen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 217—219 und 220—224. — [2]) Ibid. 40, 513—534.

Säuren in dem Maße wirksam sind, wie sie ionisiert sind. Salzsäure und Salpetersäure wirken dementsprechend gleich stark. Es mag das hier noch ganz besonders betont werden, als O. Kühling auf Grund falsch verstandener Tatsachen sich hatte verleiten lassen, Salzsäure und Salpetersäure als sehr verschieden stark zu erklären. Schwefelsäure wirkt weniger stark, noch weniger Phosphorsäure und Essigsäure. Der die Säureionisation hindernde Einfluß der Neutralsalze kommt entsprechend zur Geltung. Nicht ohne weiteres verständlich ist, daß Chlornatrium auch die Salzsäurewirkung wesentlich herabsetzt. Vielleicht kommt dem Chlornatrium selbst eine spezifische Wirkung zu. Die Versuche bezogen sich übrigens auf den Gärungsvorgang.

Im allgemeinen wächst die Stärke der Säuren, wenn das Anion negative Atome oder Atomgruppen addiert. Nach Beobachtungen von Yukichi Osaka[1]) machen die Polyjodide hiervon eine sehr merkwürdige Ausnahme, denn durch Zusatz von Jod zu wässerigen Lösungen von Jodwasserstoff und Jodkalium geht der Gefrierpunkt beider Lösungen herauf. Die durch Jodaddition entstehenden Stoffe sind also weniger ionisiert als die Muttersubstanzen. Die Gefrierpunktserhöhung, welche ein Mol Jodid veranlaßt, ist konstant, auch wenn die Jodzusätze variiert werden, und zwar beträgt sie bei der Säure 0,54°, bei dem Salz 0,36°. Die Ionisation der Säure geht also durch denselben Jodzusatz stärker zurück als die Ionisation des Salzes, ein Ergebnis, das mit den allgemeinen Erfahrungen in Übereinstimmung ist. Der Referent möchte die Frage aufwerfen, ob nicht die Polyjodwasserstoffsäure im Gegensatz zur Jodwasserstoffsäure zweibasisch sein könnte, daß also Ionen J_4'' bezw. J_6'' auftreten. Hierdurch würde die sonst ganz unverständliche Erscheinung ihre Erklärung finden.

Bekanntlich hat man bisher ganz allgemein angenommen, daß Salzsäure und Salpetersäure sich bezüglich ihrer Stärke sehr nahe stehen. Diese Annahme ist sehr gut gestützt durch zahlreiche Tatsachen, die den verschiedensten Gebieten angehören. Durch einige Erscheinungen, die bei der Einwirkung von Kohlensäure auf in Natriumchlorid- bezw. Natriumnitrat suspendiertes Quecksilberoxyd bezw. Bleioxyd zur Beobachtung gelangen, glaubte nun O. Kühling[2]) den Nachweis geliefert zu haben, daß Salpetersäure wesentlich stärker sei als Salzsäure. Tatsächlich aber haben die Beobachtungen des Verfassers mit der Stärke der Säuren gar nichts zu tun, es handelt sich vielmehr um Erscheinungen, die durch verschiedene Löslichkeit der in Frage kommenden Stoffe und sehr verschiedenen Grad von Komplexbildung ihre unge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 743—749. — [2]) Ber. 34, 3941—3945.

zwungene und notwendige Erklärung finden, worauf O. Sackur[1]) und G. Bodländer[2]) aufmerksam machten. Da diese Darlegungen noch nicht genügt hatten, das Irrtümliche der Schlußweise überzeugend nachzuweisen, O. Kühling[3]) vielmehr neue Tatsachen anführte, die seine Ansicht als richtig nachweisen sollten, so bemühten sich Sackur und Bodländer[4]) nochmals gemeinsam, Aufklärung herbeizuführen. Selbst wenn das nicht gelungen sein sollte, so bleiben Salzsäure und Salpetersäure doch gleich stark. Die von Kühling hiergegen vorgebrachten Einwände sind zum Teil klar erwiesene Mißverständnisse, zum Teil sind sie viel zu verwickelter Natur, um gegen Lehren, die so gut auf so durchsichtige Tatsachen gegründet sind, mit Erfolg ins Feld geführt werden zu können.

Die Abweichungen der Lösungen von den mit den Gasgesetzen in Zusammenhang gebrachten Regelmäßigkeiten haben wieder mehrfache Bearbeitung gefunden. Diese Abweichungen treten bekanntlich besonders dann hervor, wenn die gelösten Stoffe mehr oder weniger ionisiert sind. Man hat das auf eine Wechselwirkung der Ionen aufeinander zurückgeführt. W. Nernst[5]) vertritt nun die Ansicht, daß auch die nicht ionisierten Molekeln in ganz bestimmter Weise von den Ionen beeinflußt werden. Bei strenger Giltigkeit der Gasgesetze müßte der Dampfdruck π_1 einer Molekelgattung der Konzentration c_1 proportional sein, also $\pi_1 = c_1 . k$. Sind aber noch andere Molekeln (Ionen) von der Konzentration c_2 und c_3 zugegen, die auf die erste Molekelgattung einwirken, so müssen Störungen auftreten. Wenn a_1 den Einfluß der gleichartigen Molekeln aufeinander bedeutet, a_{12} den Einfluß der Molekeln 1 auf 2 und a_{13} den von 1 auf 3, so läßt sich der Dampfdruck der ersten Molekelart ganz allgemein durch den Ausdruck

$$\pi_1 = k . c_1 . e^{a_1 c_1 + a_{12} c_2 + a_{13} c_3}$$

wiedergeben. Die Werte a_1; a_{12}; a_{12} u. s. w. lassen sich aber berechnen aus Messungen des osmotischen Druckes, des Gefrierpunktes, der Massenwirkung, der Löslichkeit, der elektromotorischen Kraft und der Verdünnungswärme.

Die früher von Kohlrausch, Hollemann und anderen auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen von Bromsilber und Jodsilber hatten Resultate ergeben, die von auf anderem Wege (Potentialmessungen) erhaltenen zum Teil recht beträchtlich abwichen. F. Kohlrausch und F. Dolezalek[6]) haben deshalb diese Messungen wiederholt, indem sie alle

[1]) Ber. 35, 94—96. — [2]) Ibid. 35, 99—102. — [3]) Ibid. 35, 678—680. — [4]) Ibid. 35, 1255. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 487—500. — [6]) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1901, S. 1018—1023.

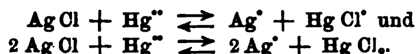
inzwischen bekannt gewordenen Fehlerquellen auszuschalten suchten. Für Bromsilber wurde die Löslichkeit bei 21,1° zu $0{,}57 \cdot 10^{-6}$ oder 0,000107 g im Liter gefunden. Der Temperaturkoeffizient zwischen 4° und 20° ist etwa 4 Proz. Für Jodsilber ergab sich die Löslichkeit bei 20,8° zu $(0{,}015 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-6}$ oder 0,0000035 g im Liter. Die Werte, welche A. Thiel[1]) im Laboratorium des Referenten durch Potentialmessung erhielt, sind mit den Resultaten von Kohlrausch und Dolezalek hier zusammengestellt:

	Thiel 25°	Kohlrausch u. Dolezalek 21°
Bromsilber	$0{,}81 \cdot 10^{-6}$	$0{,}57 \cdot 10^{-6}$
Jodsilber	$0{,}011 \cdot 10^{-6}$	$0{,}015 \cdot 10^{-6}$

Wenn man bedenkt, daß sich von Bromsilber nur 0,1 mg, von Jodsilber nur 0,0035 mg im Liter lösen, so muß man in der Tat staunen, daß es möglich ist, so unvorstellbar kleine Konzentrationen noch mit einer derartigen Übereinstimmung auf ganz verschiedenen Wegen zu messen. Sicher ein glänzender Triumph moderner physiko-chemischer Meßmethoden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Wasserstoffsuperoxyd als Lösungsmittel ein größeres Ionisationsvermögen besitzt als Wasser. Harry C. Jones, James Barnes und Edward G. Hyde[2]) haben Versuche angestellt, diese Frage zu entscheiden. Leitfähigkeitsmessungen gelangen nicht, weil alle Elektroden das Superoxyd zersetzten. (Als Flüssigkeitselektroden dienende wässerige Salzlösungen zwischen den Platinelektroden und der Superoxydlösung hätten diese Schwierigkeit umgangen! Ref.) Chlorkalium, Natriumnitrat und Kaliumnitrat drücken den Gefrierpunkt wässerigen Superoxyds verschiedener Konzentration beträchtlich weniger herab als den Gefrierpunkt von Wasser. Da aber Komplexbildung und Ionenspaltung nebeneinander herlaufen können, so lassen sich aus den bisherigen Versuchen sichere Schlüsse nicht ziehen.

Es ist bekannt, daß ternäre Elektrolyte im allgemeinen stufenweise ionisieren, jedoch ist nicht viel über die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Ionenarten bekannt. Harry Morse[3]) hat nun in dieser Hinsicht Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid untersucht. Chlorsilber löst sich in Mercurinitrat auf, weil Chlorionen verbraucht werden durch die beiden Reaktionen. Wenn man in den Lösungen die Konzentrationen an Mercuriionen,



$$AgCl + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgCl^{\cdot} \text{ und}$$
$$2\,AgCl + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Ag^{\cdot} + HgCl_2.$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 57. — [2]) Amer. Chem. Journ. 27, 22—31. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 709—734.

an Silberionen und an Quecksilberchlorid variiert, so ergibt sich aus den dann auftretenden Gleichgewichten, daß die zuerst aufgeführte Reaktion weit überwiegt, also auch von den beiden Vorgängen



$$Hg\,Cl_2 \rightleftarrows Hg\,Cl^{\cdot} + Cl' \text{ und}$$
$$Hg\,Cl_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$$

ersterer weit überwiegt. Es wurde auch noch die Verteilung von Quecksilberchlorid zwischen Wasser und Toluol und ihre Beeinflußbarkeit durch Mercurinitrat zu Hilfe genommen, womit bestätigende Resultate gewonnen wurden. Auch Überführungsversuche ergaben dasselbe. Das Massenwirkungsgesetz erwies sich als giltig für die untersuchten Vorgänge. Aus den Löslichkeits- und Verteilungsversuchen wurden die folgenden für 25° geltenden Konstanten berechnet, aus denen man die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen miteinander im Gleichgewicht stehenden Molekeln und Ionen ersehen kann:

	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X'}{Hg^{\cdot} X}$	$\frac{Hg^{\cdot} X \times X'}{Hg\,X_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X^{2\prime}}{Xg\,X_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Hg X_2}{(Hg^{\cdot} X)^2}$
Chlorid	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	0,13
Bromid	$4 \cdot 10^{-10}$	$(5{,}0 \cdot 10^{-9})$	$(2{,}0 \cdot 10^{-18})$	(0,08)
Jodid	$4 \cdot 10^{-14}$	$(2{,}5 \cdot 10^{-12})$	$(1{,}0 \cdot 10^{-25})$	(0,016)

Die eingeklammerten Zahlen sind weniger sicher.

Sehr eigentümliche Resultate hat K. Drucker[1]) erhalten, als er die Löslichkeitsbeeinflussung von Silbersulfat und Mercurosulfat durch Schwefelsäure und Kaliumsulfat untersuchte. Die Resultate sind:

Mercurosulfat:

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
Wasser	$11{,}71 \cdot 10^{-4}$	$0{,}20\,n$ H_2SO_4	$8{,}04 \cdot 10^{-4}$
$0{,}04\,n$ H_2SO_4	$8{,}31 \cdot 10^{-4}$	$0{,}20\,n$ K_2SO_4	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$
$0{,}10\,n$ H_2SO_4	$8{,}78 \cdot 10^{-4}$		

Silbersulfat:

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
Wasser	$2{,}57 \cdot 10^{-2}$	$0{,}02\,n$ K_2SO_4	$2{,}46 \cdot 10^{-2}$
$0{,}02\,n$ H_2SO_4	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$	$0{,}04\,n$ K_2SO_4	$2{,}36 \cdot 10^{-2}$
$0{,}04\,n$ H_2SO_4	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$	$0{,}10\,n$ K_2SO_4	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$
$0{,}10\,n$ H_2SO_4	$2{,}71 \cdot 10^{-2}$	$0{,}20\,n$ K_2SO_4	$2{,}32 \cdot 10^{-2}$
$0{,}20\,n$ H_2SO_4	$2{,}75 \cdot 10^{-2}$		

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 361—363.

Diese Zahlen, die vielleicht unter möglichster Variation der Versuchsverhältnisse beim Mercurosulfat neu zu bestimmen wären, sind, so wie sie da stehen, ein wahrer Hohn auf das Gesetz von der Löslichkeitsbeeinflussung. Es wäre wohl lohnend, hier nach der Erklärung der Erscheinungen zu suchen. Vermutlich werden Komplexbildung und beim Mercurosalz auch Hydrolyse die Löslichkeitsbeeinflussung kompensieren bezw. überkompensieren.

Die durch die Affinitätskonstante ausgedrückte Stärke der Säuren und die Hydrolyse ihrer Salze stehen miteinander im innigsten Zusammenhange, so daß die eine Größe aus der anderen berechenbar ist. Es gibt aber auch Säuren, bei welchen Rechnung und Versuch nicht übereinstimmen. A. Hantzsch und Ad. Barth[1]) bezeichnen diese Säuren als Pseudosäuren und erklären die Abnormitäten sehr glücklich durch die Annahme, daß die freien Säuren anders konstituiert sind als die den Salzen zu Grunde liegenden Säuren. Manche dieser Pseudosäuren sind im freien Zustande so schwach, daß ihre wässerigen Lösungen neutral reagieren. Man sollte demnach erwarten, daß die Lösungen ihrer Salze infolge starker Hydrolyse stark basisch reagieren, nichtsdestoweniger reagieren die Salzlösungen aber auch neutral, so daß die ihnen zu Grunde liegenden Säuren ziemlich stark sein müssen. Letztere Säuren lassen sich nicht isolieren, da sie im Moment, wo sie in Freiheit gesetzt werden, in die äußerst schwachen Pseudosäuren übergehen. Die Autoren haben für eine ganze Anzahl organischer Pseudosäuren die Affinitätskonstante bestimmt, daraus die Salzhydrolyse berechnet und mit der gemessenen Hydrolyse zusammengestellt.

Die Lösungen von Karbonaten sind recht kompliziert zusammengesetzte Systeme, und obwohl viele Karbonate zu den häufigsten und wichtigsten Salzen gehören, so weiß man doch über die Gleichgewichtsverhältnisse in ihren Lösungen nur sehr wenig. Hiervon macht selbst die Soda keine Ausnahme. Frank K. Cameron und Lyman J. Brigges[2]) haben sich deshalb ein Verdienst dadurch erworben, daß sie Gleichgewichte zwischen Karbonaten und Bikarbonaten in wässerigen Lösungen in das Bereich ihrer Untersuchung gezogen haben. Zum Zwecke der Untersuchung der Alkalikarbonat- und -bikarbonatgemische wurde mit den Lösungen mit Wasserdampf gesättigte Luft so lange in Berührung gelassen, bis Gleichgewicht eingetreten war. Das Gleichgewicht ist abhängig von der Konzentration der Lösung, der Temperatur und der Konzentration des Kohlendioxyds im Dampfraume. Bei

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 210—226. — [2]) The Journ. of Physical Chem. 5, 537—555.

steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf Kosten des Bikarbonats zu Gunsten des Karbonats. Die Konzentration des Bikarbonats steigt rascher als die Gesamtkonzentration, bei sehr großen Konzentrationen aber vermehrt sich das Karbonat wieder schneller. Eine mit atmosphärischer Luft im Gleichgewicht stehende Lösung von Calciumkarbonat enthält wahrscheinlich nur 3 Proz. normales Karbonat. Bei Magnesiumkarbonatlösungen jedoch ist der Gehalt an normalem Karbonat sehr viel größer, je nach Umständen 35 oder 50 Proz.

Frank K. Cameron [1]) hat gefunden, daß die Kurven, welche die Löslichkeit des Gipses in Chlornatriumlösungen mit der Konzentration des Chlornatriums in Zusammenhang bringen, unterhalb 37,5° ein Maximum aufweisen, oberhalb dieser Temperatur aber nicht. Die Kurve für 23° zeigt z. B. das Maximum bei 135 bis 140 g Chlornatrium im Liter. Der Autor hat vergebens versucht, die Erscheinungen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes oder durch Annahme der Bildung komplexer Ionen zu erklären. Er glaubt deshalb, daß die Kontraktion beim Lösungsvorgange einen Einfluß auf die Ausbildung des Maximums der Kurven ausübe. Berücksichtigt man jedoch, daß es sich um sehr konzentrierte Kochsalzlösungen handelt, so ist einerseits mit dem Einfluß der Änderung des lösenden Mediums zu rechnen, während anderseits ohne Zweifel auch die Bildung der Ionen $CaCl^{\cdot}$ eine Rolle spielen muß. Letzterer Vorgang vermehrt die Löslichkeit, während der Kochsalzgehalt an sich die Löslichkeit vermindert. Bei den verdünnten Lösungen macht sich die Vermehrung vorherrschend geltend; da, wo der vermindernde Einfluß überzukompensieren beginnt, tritt das Maximum der Kurven auf.

Frank K. Cameron und Atherton Seidell [2]) haben noch weitere sehr lehrreiche Versuche über die Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen verschiedener Elektrolyte angestellt. Magnesiumchlorid erhöht die Löslichkeit des Gipses, eine maximale Löslichkeitserhöhung gelangt zur Beobachtung, wenn die Lösung 105 g MCl_2 im Liter enthält. Auch Chlornatrium ruft bei einem bestimmten Gehalte eine maximale Erhöhung hervor, und zwar dann, wenn die Chlornatriumlösung etwa denselben Chlorgehalt hat wie die am stärksten wirkende Magnesiumchloridlösung, jedoch ist die von beiden Chloridlösungen aufgenommene Gipsmenge verschieden. Die Löslichkeitserhöhung ist ohne Zweifel auf Bildung der Komplexe $CaCl^{\cdot}$ und $MgSO_4$ zurückzuführen. Ebenso einfach erklärt sich die Tatsache, daß die Löslichkeit des Gipses durch steigenden Zusatz von Chlorcalcium anfangs schnell, dann

[1]) The Journ. of Physical Chem. 5, 556—576. — [2]) Ibid. 5, 643—655.

langsamer zurückgeht. Auch Natriumsulfat wirkt anfangs, wie leicht verständlich, die Löslichkeit vermindernd, dann tritt, wohl zum Teil infolge von Komplexbildung, Löslichkeitsvermehrung auf.

Es ist bekannt, daß viele sehr schwer lösliche oder unlösliche Stoffe nicht ausfallen, wenn die Lösungen, aus denen sie sich abscheiden sollten, manche kolloidale Stoffe gelöst enthalten oder gelatiniert sind. So wirken Lösungen von Gelatine, Gummi, Dextrin, Eiweiß, Schleimstoffe, Gerbstoffe und sogar Rohrzucker in konzentrierter Lösung, obwohl dieser ja ein kristallisierter Stoff mit normalem Molekulargewicht ist. Zucker behindert das Ausfallen allerdings weniger weitgehend als Gelatine. Verdünnt man z. B. je 1 ccm $\frac{1}{10}$-n-Kaliumchromat- und Silbernitratlösung mit je 10 ccm Wasser, so entsteht beim Zusammengießen beider Flüssigkeiten ein so dicker Niederschlag, daß die Flüssigkeit undurchsichtig wird. Verdünnt man jedoch nicht mit Wasser, sondern mit je 10 ccm Zuckerlösung von 10 Proz., so entsteht beim Vermischen nur eine mäßige Trübung, und verwendet man schließlich zum Verdünnen Zuckerlösung von 65 Proz., so färbt sich die Mischung zwar rot, bleibt aber ganz klar. C. A. Lobry de Bruyn[1]), welcher diese Versuche beschreibt, erklärt die Erscheinungen dadurch, daß in dem mehr oder weniger kolloidalen Medium die Bewegung der Molekeln dermaßen beschränkt sei, daß sie sich nicht zu größeren, den Niederschlag ausmachenden Komplexen zusammenfinden können. Der Referent glaubt, daß eher Komplexbildungen (anomale Reaktionen) eine Rolle spielen. Der Entscheid wäre leicht zu erbringen.

Viele sauerstoffhaltige organische Verbindungen (Ketone, Diketone, Enole, Phenole und Hydroxamsäuren) geben bekanntlich mit Eisenchlorid ganz charakteristische, intensive Farbreaktionen. Die Stoffe, auf deren Bildung diese Färbungen beruhen, waren bisher noch recht wenig bekannt. A. Hantzsch und Cecil H. Desch[2]) haben nun viele dieser farbigen organischen Ferriverbindungen isoliert und an ihnen charakteristische, interessante Eigenschaften angetroffen, die hier kurz besprochen werden sollen. Die Stoffe haben die allgemeine Formel FeR_3, z. B. Ferriacetylaceton $Fe(C_5H_7O_2)_3$; Ferrioxalessigester $Fe(C_8H_{11}O_5)_3$. Sie sind größtenteils kristallisiert, manche bilden ganz prachtvolle Kristalle. Während sie von den meisten organischen Lösungsmitteln sehr reichlich aufgenommen werden, sind sie in Wasser meist unlöslich. Die wässerigen Lösungen leiten den Strom fast gar nicht. Das sehr eigentümliche Verhalten der Stoffe gegen starke Säuren findet eine Erklärung in der Tatsache, daß die Molekeln so gut wie nicht

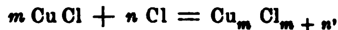
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3079—3082. — [2]) Ann. d. Chem. 323, 1—31.

ionisieren. Obwohl die mit dem Eisen verbundenen Radikale nur die Reste äußerst schwacher Säuren sind, so werden sie doch selbst durch überchüssige, starke Säuren nur sehr langsam und unvollständig abgespalten, vielmehr verdrängen diese schwachen Säuren die starke Salzsäure aus dem Eisenchlorid, erst sehr konzentrierte, überschüssige Salzsäure vermag ihnen das Gleichgewicht zu halten. Die Verdrängung der schwachen Säuren durch solche Salzsäure erfolgt stufenweise. Die dabei auftretenden Zwischenprodukte FeR_2Cl und $FeRCl_2$ sind es wahrscheinlich, welche die intensiven Farbreaktionen in erster Linie bewirken. Durch starke Basen werden die Stoffe verständlicherweise viel leichter als durch Säuren zersetzt. Wegen der minimalen Konzentration der von ihnen gebildeten Ferriionen bleibt bei den Stoffen die Mehrzahl der typischen Eisenreaktionen aus. Sie sind z. B. auch ganz geschmacklos. Das Eisen steht sehr wahrscheinlich mit dem Säurerest durch die Sauerstoffvalenz in Verbindung.

Viele Absonderlichkeiten, die an Lösungen der verschiedensten Art beobachtet werden können, finden ihre Erklärung in der Annahme komplexer Verbindungen in den fraglichen Lösungen. Es ist nun aber oft recht schwierig, über die Zusammensetzung der angenommenen Komplexe Aufschluß zu erhalten, denn es gelingt einerseits nicht immer, aus Lösungen, in welchen Komplexe ganz sicher vorhanden sind, solche abzuscheiden, und anderseits können die Komplexe, welche in Lösung eine Rolle spielen, ganz anders zusammengesetzt sein als die Stoffe, deren Abscheidung gelang. G. Bodländer[1]) hat deshalb in einem zeitgemäßen Aufsatze die Mittel erörtert, welche sich uns zur Untersuchung von Komplexen in Lösung bieten. Einen Hinweis auf das Entstehen komplexer Molekeln bietet sehr häufig eine abnorme Löslichkeit, indem an sich wenig lösliche Stoffe durch Addition von Ionen oder Molekeln leichter löslich werden. Bekannte Beispiele hierfür sind die Löslichkeit von Silberchlorid in Ammoniak oder Kochsalzlösung, von Kupferchlorür in Salzsäure u. s. w. Nur selten verlaufen die Bildungen der Komplexe so glatt, daß man aus dem stöchiometrischen Verhältnis des lösenden und des gelösten Stoffes Schlüsse ziehen kann auf die Zusammensetzung des entstandenen Komplexes. Das ist z. B. der Fall, wenn sich Cyansilber in Cyankalium löst. Meist aber, wie bei der Lösung von Chlorsilber in Ammoniak und Chlornatrium, oder von Kupferchlorür in Salzsäure, verlaufen die Reaktionen so wenig glatt, daß große Überschüsse der lösenden Stoffe erforderlich sind, so daß die einfachen stöchiometrischen Beziehungen aufhören und die Zusammensetzung des

[1]) Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von Richard Dedekind, S. 153—182 (Braunschweig, Vieweg und Sohn), Separatabdruck.

gebildeten Komplexes somit nicht ohne weiteres zu Tage tritt. Oft jedoch kann man doch Einblick in die Zusammensetzung der in der Lösung entstehenden Komplexe erhalten, wenn man die Beziehungen zwischen der Konzentration des lösenden Zusatzes und der Menge des gelösten Stoffes quantitativ ermittelt und nun das Massenwirkungsgesetz auf die erhaltenen Zahlenreihen anwendet. Entsteht z. B. beim Lösen von Kupferchlorür in Salzsäure das komplexe Anion nach der Gleichung



$$m\,\mathrm{Cu\,Cl} + n\,\mathrm{Cl} = \mathrm{Cu}_m\,\mathrm{Cl}_{m+n},$$

so ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$[\mathrm{Cu\,Cl}]^m \cdot [\mathrm{Cl}]^n = k\,[\mathrm{Cu}_m\,\mathrm{Cl}_{m+n}].$$

Das gelöste Kupfer kann nun der ersten, zweiten, dritten... Potenz der Chlorionenkonzentration [Cl] proportional sein, und daraus ergibt sich der Wert für *n*, *m* aber bleibt unbekannt. Ist *n* gleich 1 gefunden, so ist mithin die Formel des entstandenen Anions $\mathrm{Cu\,Cl_2}'$; $\mathrm{Cu_2\,Cl_3}'$; $\mathrm{Cu_3\,Cu_4}'$ u. s. w., oder wenn *n* 2 ist, so ist das Anion $\mathrm{Cu\,Cl_3}''$; $\mathrm{Cu_2\,Cl_4}''$ u. s. w. Die Größe von *m* muß deshalb auf anderem Wege ermittelt werden. Ein solcher Weg, der oft zum Ziele führt, ist nun z. B. die Messung elektromotorischer Kräfte. In Betracht kommen die Potentiale, welche an Elektroden auftreten, die aus dem im Komplex enthaltenen Metall bestehen und die in Lösungen tauchen, welche entweder gleich sind bezüglich der Konzentration des Komplexes und verschieden bezüglich der Konzentration des lösenden Stoffes, oder aber welche gleich sind bezüglich der Konzentration des lösenden Stoffes und verschieden bezüglich der Konzentration des Komplexes. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Nernstschen Formeln läßt sich dann *m* und *n* des Komplexes, also seine vollständige Formel, berechnen. Es möge dies an einem Beispiel erläutert werden. Man löst gleiche Mengen von Chlorsilber in verschieden konzentriertem Ammoniak (gleiche Volume) und mißt das Potential *E* zweier Silberelektroden in beiden Lösungen gegeneinander. Es ist

$$[\mathrm{Ag}]^m \cdot [\mathrm{NH_3}]^n = k\,[\mathrm{Ag}_m\,(\mathrm{NH_3})_n]$$

und

$$[\mathrm{Ag}]_1^m \cdot [\mathrm{NH_3}]_1^n = k\,[\mathrm{Ag}_m\,(\mathrm{NH_3})_n]_1,$$

oder, da die Konzentration der komplexen Ionen in beiden Lösungen ja gleich groß ist

$$[\mathrm{Ag}]^m \cdot [\mathrm{NH_3}]^n = [\mathrm{Ag}]_1^m \cdot [\mathrm{NH_3}]_1^n,$$

oder

$$\left(\frac{[\mathrm{Ag}]}{[\mathrm{Ag}]_1}\right)^m = \left(\frac{[\mathrm{NH_3}]_1}{[\mathrm{NH_3}]}\right)^n.$$

Weiter ist nach der Nernstschen Formel

$$E = 0{,}058 \log \frac{[Ag]}{[Ag_1]} = 0{,}058 \frac{n}{m} \log \frac{[NH_3]_1}{[NH_3]}.$$

Diese Potentialmessung liefert also das Verhältnis von $n:m$. Sind anderseits in beiden Lösungen die Ammoniakkonzentrationen gleich, die gelösten Chlorsilbermengen aber verschieden, so ist analog wie oben

$$\left(\frac{[Ag]_1}{[Ag]}\right)^m = \frac{[Ag_m (NH_3)_n]_1}{[Ag_m (NH_3)_n]}$$

und

$$E = 0{,}058 \log \frac{Ag_1}{Ag} = 0{,}058 \cdot \frac{1}{m} \cdot \log \frac{[Ag_m (NH_3)_n]_1}{[Ag_m (NH_3)_n]},$$

so daß letztere Potentialmessung m ergibt. Hiermit ist nun m und n, also die Formel des Silberammoniumkomplexes ermittelt. Der Verfasser hat nun auf dem mitgeteilten Wege die Zusammensetzung folgender Komplexe ermittelt: Chlorsilber und Silbernitrat bilden in Ammoniak den Komplex $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$; Kupferoxydul in Ammoniak den Komplex $Cu(NH_3)_2^{\cdot}$; Kupferchlorür in verdünnteren Chloriden den Komplex $CuCl_2'$, in konzentrierteren den Komplex $CuCl_3''$. — In Gemeinschaft mit R. Fittig hat G. Bodländer[1]) diese Untersuchungen noch fortgesetzt. Silberverbindungen brauchen zum Lösen in Ammoniak stets mehr Ammoniak, als es der Formel $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ entspricht, weil sie dissoziiert sind. Der Ammoniaküberschuß muß um so größer sein, je schwerer löslich die fragliche Silberverbindung ist. Aus der Löslichkeit der fraglichen Verbindungen in Ammoniak läßt sich ihre Löslichkeit in Wasser berechnen. Die so berechnete Wasserlöslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber stimmt ausgezeichnet mit den von Goodwin, Thiel, Kohlrausch und Dolezalek auf anderen Wegen gefundenen. Das komplexe Ammoniaksilberion zerfällt nach der Gleichung $Ag(NH_3)_2^{\cdot} = Ag^{\cdot} + 2\,NH_3$. Die Dissoziationskonstante des Vorganges $k = [Ag^{\cdot}]_2 . [(NH_3)]^2 : [Ag(NH_3)_2]$ wurde zu $6{,}8 . 10^{-8}$ gefunden. Die eckigen Klammern bedeuten, wie üblich, die Konzentration.

Über die Konstitution der Polysulfide ist schon sehr viel gearbeitet worden, jedoch hatten die früher in der anorganischen Chemie üblichen Methoden keinen Entscheid darüber bringen können, ob die Polysulfide den Sauerstoffsäuren des Schwefels analog gebaut sind oder nicht. F. W. Küster[2]) hat deshalb die Frage mit den Hilfsmitteln der neueren allgemeinen Chemie zu lösen versucht. Zunächst ergibt sich, zum Teil im Widerspruch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 597—612. — [2]) Verhandl. d. Vers. deutsch. Naturforscher und Ärzte 1901, S. 121—126.

mit anderen Angaben, daß die von Natriumsulfid bis zur Sättigung aufgenommene Schwefelmenge beträchtlich von der Konzentration abhängig ist, und zwar nimmt bei fortschreitender Verdünnung die gelöste Schwefelmenge zunächst zu, um nach dem Durchgange durch ein Maximum nachher wieder zurückzugehen. Die mit Schwefel gesättigte 4-n-Lösung hat die Zusammensetzung $Na_2 S_{4,468}$, die $^1/_{16}$-n-Lösung $Na_2 S_{5,234}$ (Maximum), die $^1/_{128}$-n-Lösung $Na_2 S_{4,452}$. Diese stetige Änderung der Zusammensetzung mit der Konzentration spricht schon sehr gegen die Annahme, daß die Polysulfidsäuren den Sauerstoffschwefelsäuren analog konstituiert sind, namentlich ist die übliche Annahme falsch, daß die mit Schwefel gesättigte Lösung das dem Natriumsulfat $Na_2 SO_4$ entsprechende Pentasulfid, das Natriumperthiosulfat $Na_2 SS_4$ enthalte. Vielmehr liegt die Annahme nahe, daß die Polysulfide den Polyjodiden NaJ_3, NaJ_5 (und NaJ_7?) entsprechen, bei welchen die gelöste Jodmenge ebenfalls von der Konzentration abhängt. Eine weitere Stütze gewinnt diese Annahme durch die (die Sulfatstruktur vollständig ausschließende) Tatsache, daß selbst noch die mit Schwefel gesättigten, der Formel $Na_2 SS_4$ nahe kommenden Lösungen sehr stark hydrolysiert sind, die zu Grunde liegenden Säuren also noch sehr schwach sind. Die Perthioschwefelsäure müßte aber eine der Schwefelsäure an Stärke wenigstens gleich kommende Säure sein. In 0,1-n-Lösung ist das Monosulfid zu 95,2 Proz., das Pentasulfid zu 10 Proz. hydrolysiert. Bezüglich der Lösungen von der Zusammensetzung $Na_2 S_2$ und $Na_2 S_3$ machen es die bei ihrer Bildung auftretende Lösungswärme des Schwefels und die Hydrolyse wahrscheinlich, daß sie wesentlich Gemische des Monosulfids $Na_2 S$ und des Tetrasulfides $Na_2 S_4$ sind. Letzteres scheint überhaupt ganz besonders beständig zu sein. In Übereinstimmung mit thermochemischen Daten ergab sich übrigens auch, daß — im Widerspruch zu Resultaten anderer — die gelöste Schwefelmenge mit steigender Temperatur etwas abnimmt.

P. Walden und M. Centnerszwer[1]) haben das Verhalten des flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel sehr eingehend untersucht. Seine Leitfähigkeit bei 0° ist $0,9 . 10^{-7}$. Salze, in Schwefeldioxyd gelöst, leiten teils schlechter, teils besser, als in Wasser gelöst. Überhaupt zeigen die Leitfähigkeiten in Schwefeldioxyd viel größere Variationsfähigkeit als die Lösungen in Wasser. Zwar steigt auch hier die molekulare Leitfähigkeit wie beim Wasser, mit der Verdünnung, ohne aber bis $v = 2048$ ihre Grenze zu erreichen. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt auch hier nicht, und die Formeln von van 't Hoff und Rudolphi passen nur in vereinzelten Fällen. Der Grund für diese Unregel-

[1]) Bull. Acad. St. Pétersb. (5) 15, 17—119.

mäßigkeiten ist augenscheinlich weitgehende Komplexbildung in der Lösung, namentlich zeigt sich das an jodhaltigen Stoffen. Sehr interessant ist die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Die Leitfähigkeit nimmt bei steigender Temperatur erst zu, dann wieder ab, um bei der kritischen Temperatur Null zu werden. Letzteres ist deshalb so besonders auffällig, weil die kritische Temperatur für die Löslichkeit der Salze nicht etwa ein ausgezeichneter Punkt ist, die Salze sind vielmehr auch noch oberhalb der kritischen Temperatur löslich. Dieser Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und kritischer Temperatur scheint dem Referenten noch weiterer Untersuchung wert. — Das flüssige Schwefeldioxyd scheint monomolekular zu sein. Aus seiner Dampfspannungskurve berechnet sich eine Verdampfungswärme zu 92,45 Kal., während die Messung 91,2 und 91,7, also eine sehr gute Übereinstimmung ergab. Mit Hilfe der van 't Hoffschen Beziehung ergibt sich daraus eine molekulare Siedepunktserhöhung von 15,0. Mit Benutzung dieser wurden für einige organische Stoffe einfache Molekulargewichte ermittelt, während Elektrolyte alle polymerisiert zu sein scheinen, und zwar hauptsächlich die Jodide und Rhodanide, welche wenigstens vervierfachte Molekeln haben. Die gleichzeitige Assoziation und Ionisation, welche z. B. hinsichtlich der Siedepunktsänderung direkt entgegengesetzte Wirkung hervorrufen, komplizieren die Erscheinungen so sehr, daß nähere Angaben nicht gemacht werden können. Zur Assoziation der gelösten Molekeln untereinander kommt vielleicht sogar noch eine Assoziation der gelösten Molekeln an die des Lösungsmittels.

In seinen „Grundlinien der anorganischen Chemie“ wies Ostwald darauf hin, daß man sich jedes Oxydationsmittel in seiner Wirkung durch Sauerstoff bestimmten Druckes ersetzt denken kann, und analog kann für jedes Reduktionsmittel Wasserstoff bestimmten Druckes eintreten (aber auch Sauerstoff bestimmten, sehr kleinen Druckes, denn in jeder wässerigen Lösung sind ja Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander vorhanden!). Man kann deshalb Oxydations- und Reduktionsketten als Gasketten vom Standpunkte der osmotischen Theorie behandeln, was Karl Fredenhagen [1]) in einer Arbeit „Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten“ getan hat. Die Potentiale von Elektroden, die in Oxydations- oder Reduktionsmittel eintauchen, können von direktem Ladungsaustausch herrühren, sie können aber auch durch die Beladung mit Sauerstoff bezw. Wasserstoff hervorgerufen werden, was sich unter Umständen entscheiden läßt. In manchen Oxydationsmitteln zeigen Platinelektroden sofort nach dem Eintauchen übereinstimmende Potentiale, in anderen nicht. Der Grund für die Verschiedenheit

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 396—458.

ist in der verschiedenen Geschwindigkeit zu suchen, mit der die verschiedenen Oxydationsmittel sich mit den auf den Elektrodenoberflächen vorhandenen Gasen ins Gleichgewicht setzen. Durch Katalysatoren kann Beschleunigung erzielt werden. So wirkt nach Bredig unter Wasser zerstäubtes Platin beschleunigend auf den Vorgang zwischen Ferroionen und Sauerstoff einerseits und zwischen Ferriionen und Wasserstoff anderseits. Wenn das Potential eines Oxydationsmittels an sich von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung unabhängig ist, so ist die Größe der Gasbeladung im Gleichgewichtszustande doch hiervon abhängig, folglich auch das Oxydationspotential des Oxydationsmittels. Ionen, die in der fraglichen Lösung weder durch Sauerstoff von Atmosphärendruck meßbar oxydiert, noch durch ebensolchen Wasserstoff meßbar reduziert werden, sind elektromotorisch unwirksam. Der Verfasser bespricht zum Schluß noch das sehr auffallende elektromotorische Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds. Obwohl sich an einer in Wasserstoffsuperoxydlösung stehenden Platinelektrode dauernd Sauerstoff entwickelt, so zeigt die Elektrode doch ein Potential, als ob sie nur mit Sauerstoff weit unter Atmosphärendruck beladen sei. Geht man von sehr verdünnten Superoxydlösungen aus, so ändert sich das Potential bei steigender Superoxydkonzentration, als ob der Sauerstoff immer verdünnter würde, bis ein konstant bleibender Wert erreicht wird. Wenn man nun annimmt, daß das Anion des Superoxyds O_2'' nach der Gleichung $2\,O_2'' = 2\,O'' + O_2$ zerfällt, was sehr rasch verläuft, während der Vorgang $O'' + H^{\cdot} = OH'$ bezw. $O'' + 2\,H^{\cdot} = H_2O$ langsam verläuft, so wird in der Umgebung der Elektrode abnorm hohe O''-Konzentration herrschen, der sich flott entwickelnde Sauerstoff demnach ein Potential zeigen, als ob er unter sehr kleinem Drucke stünde.

Die elektromotorische Kraft von Chlorknallgasketten ist von neuem durch Erich Müller[1]) untersucht worden. Als Elektrolyt diente Salzsäure verschiedener Konzentration von 25°, als Chlorelektrode blankes, als Wasserstoffelektrode platiniertes Platinblech, die Gase standen unter Atmosphärendruck. Es wurde gemessen:

Normalität der HCl	1,0	0,1	0,01	0,001
Spannung in Volt	1,3660	1,4849	1,5460	1,5868
Volt berechnet	—	1,4771	1,5937	1,7118

Die wenig befriedigende Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist wohl großenteils darauf zurückzuführen, daß an der Chlorelektrode infolge der bekannten Einwirkung von Chlor auf Wasser die Säurekonzentration tatsächlich eine ganz andere ist als die in Rechnung gesetzte, was sich naturgemäß bei den schwachen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 158—168.

Säuren am stärksten bemerkbar macht. Nimmt man an, daß die normale Salzsäure zu 78 Proz. ionisiert ist, so berechnet sich für die Chlorknallgaskette in Lösung, die für H˙ und Cl′ normal ist, eine Spannung von 1,3532 Volt. Vielleicht liegen auch noch durch Komplexbildung, z. B. Cl_3', oder dergl. verursachte Störungen vor.

Strom liefernde Vorgänge, bei denen Metalle Ionen bilden oder aus Ionen entstehen, sind in großer Zahl nach den verschiedensten Richtungen hin auf das sorgfältigste studiert worden. Die Zahl der systematisch untersuchten Vorgänge aber, bei welchen Metalloide die fragliche Rolle spielen, ist nur klein. Sie beschränken sich auf Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und Jod. F. W. Küster und Woldemar Hommel[1]) haben nun auch den Schwefel in den Bereich der Untersuchung gezogen. Gemessen wurde zunächst das Potential, das die Normalelektrode (Hg, Hg Cl, n-K Cl) gegen Platin zeigte, das in Lösungen verschiedener Konzentration von Schwefelnatrium stand, die mit Schwefel gesättigt waren. Die beim Sättigen mit Schwefel entstehenden Polysulfide haben von der Konzentration abhängige Zusammensetzungen, die aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen sind:

Nr.	Normalität des Na_2S_x	Wert des x im Na_2S_x	π mV	Differenz mV	Differ. ber. mV
1	4	4,47	621,1	12,4	—
2	2	4,67	608,7	8,7	—
3	1	4,84	600,0	8,4	7,1
4	$^1/_2$	4,98	591,6	8,0	7,7
5	$^1/_4$	5,12	583,6	7,8	8,0
6	$^1/_8$	5,22	575,8	7,5	8,2
7	$^1/_{16}$	5,24	568,3	8,0	8,5
8	$^1/_{32}$	5,20	560,3	8,0	8,5
9	$^1/_{64}$	5,04	552,3	11,2	8,5
10	$^1/_{128}$	4,45	541,1		

Die in der letzten Rubrik verzeichneten, nach der Nernstschen Formel berechneten Differenzen stimmen mit den gefundenen so gut überein, daß die Gültigkeit der Nernstschen Formel für den Vorgang der Bildung von Schwefelionen aus Schwefel erwiesen ist. Weiter wurden auch noch die Potentiale von Silberelektroden in denselben Lösungen und die Potentiale von Platin und Silber in Lösungen gemessen, die für Schwefelnatrium und freien Schwefel verschieden konzentriert waren.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 496—500. Ausführlicher in der Dissertation des Herrn Dr. Hommel, Gießen 1901.

E. Baur[1]) hat über die Stickstoffwasserstoffkette gearbeitet. Er bestimmte die Potentiale, welche zwei Platinelektroden annehmen, deren eine von Wasserstoff, die andere von Stickstoff umgeben ist. Als Elektrolyt diente Diverssche Flüssigkeit, Ammoniak, wässerige Ammoniaklösung und Kaliumchloridlösung. Die beobachteten Spannungen schwanken um 0,6 Volt. Der Verfasser bestimmte ferner Zersetzungsspannungen. In den erhaltenen Kurven sieht er Knicke, welche auf eine Zersetzungsspannung des Ammoniaks von 0,6 Volt schließen lassen. Der Referent kann diese Knicke nicht finden, auch scheinen ihm die anderen Resultate der Untersuchung nicht einwandsfrei, so daß die vom Verfasser als erwiesen angenommene Umkehrbarkeit der Stickstoffwasserstoffkette bei 0,6 Volt noch der Bestätigung bedürftig erscheint. Der Verfasser hat denn auch vergeblich versucht, aus Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz und Chromnitrit Ammoniak herzustellen.

Das „schwingende Chrom"[2]) hat weitere Bearbeitung gefunden. Eberhard Brauer[3]) hat sein elektrisches Verhalten während des Auflösens in Säuren studiert. Durch selbstschreibende Apparate wurden gleichzeitig die Entwickelungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs und die Potentiale des schwingenden gegen nicht schwingendes Chrom in Chlorwasserstoffsäure verzeichnet. Die Kurven laufen vollkommen parallel. Das schwingende Chrom ist bald edler, bald unedler als das nicht schwingende, sich gleichmäßig lösende Metall; und zwar ist es im Höhepunkt der Wasserstoffentwickelung am unedelsten. Bringt man das schwingende Chrom in strömende Säure, so hören die Schwingungen bei einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit auf, und zwar ist diese Geschwindigkeit von der Temperatur abhängig. Zusätze zum Elektrolyten beeinflussen die Schwingungen, und ganz reines Chrom in reiner Säure schwingt überhaupt nicht, jedoch ruft ein Zusatz von Arsen auch hier undeutliche Schwingungen hervor. Der Referent hat mehrfach schon darauf hingewiesen, daß die Erscheinungen am schwingenden Chrom große Ähnlichkeit haben mit denen, die er in Gemeinschaft mit Karol Koelichen[4]) an der Platin-Polysulfidanode studierte. Die Analogieen sind durch die vorliegende Arbeit Brauers noch vermehrt worden.

Versuche, die Spannung zu ermitteln, welche erforderlich ist, damit sich Wasserstoff an Metallelektroden in erkennbarer Menge abscheidet, haben zu der wohl keineswegs einwandfreien Auffassung geführt, daß die Entladespannung an verschiedenen Elektroden

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 29, 305—325. — [2]) Dieses Jahrbuch 1901, S. 13. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 441—486. — [4]) Dieses Jahrbuch 1901, S. 13.

nicht unbeträchtlich verschieden sei. Alfred Coehn und Edgar Neumann[1]) haben nun weiter zu entscheiden versucht, ob die Verschiedenheit der Entladespannung auf die chemische Verschiedenheit der Metalle oder auf die Verschiedenheit der Oberflächen zurückzuführen sei. Die Verfasser nehmen ersteres an, da der Entladespannungsunterschied zwischen Platin und flüssigem Quecksilber bei 18° zu 0,399 Volt, zwischen Platin und festem Quecksilber bei —85° zu 0,307 Volt gefunden wurde.

Es ist bekannt, daß an verschiedenen Elektroden sehr verschiedene elektrolytische Reduktionswirkungen erzielt werden können, und es ist auch bekannt und leicht verständlich, daß diese Verschiedenheit im innigsten Zusammenhange steht mit der Verschiedenheit der Spannung, welche aufgewendet werden muß, um eine sichtbare Entwickelung von gasförmigem Wasserstoff an den verschiedenen Kathoden zu erhalten. Julius Tafel und Karl Schmitz[2]) haben eine Anzahl neuer Beispiele für solche Verschiedenheiten in der Reduktionswirkung des elektrischen Stromes beschrieben. So wird Kaffein an horizontaler Quecksilberkathode mit einer Ausbeute von 84 bis 85 Proz. zu Anfang des Versuches reduziert, die Ausbeute fällt mit zunehmender Verarmung der Lösung an Kaffein, und zwar fällt die Ausbeute schneller als die Konzentration. Wesentlich anders verläuft die Reduktion an einer horizontalen Bleielektrode. Hier steigt anfangs die Ausbeute, erreicht aber schon nach wenigen Minuten ein Maximum von 50 bis 53 Proz. und fällt dann lange Zeit proportional der Kaffeinkonzentration. Sehr starkes Amalgamieren der Bleielektroden wirkt günstig, schwaches Amalgamieren ungünstig. Die sehr stark amalgamierten Elektrodeu verhalten sich eben ähnlich dem Quecksilber, wenig Quecksilber wirkt nur wie eine Verunreinigung. Die verschiedenen Elektroden verhalten sich nicht nur quantitativ, hinsichtlich der reduzierenden Stoffmenge verschieden, sondern es treten auch qualitative Unterschiede auf. So wird z. B. Aceton an blankem Quecksilber ganz glatt nur zu Isopropylalkohol reduziert, während an der Bleikathode neben Isopropylalkohol auch Pinakone entstehen. Weiter liefert Kampfer an Quecksilber in guter Ausbeute (etwa 45 Proz.) Borneol, an Blei aber gelingt die Reduktion überhaupt nicht. Auch ist es bis zu einem gewissen Grade von Einfluß, ob die Elektroden horizontal oder vertikal stehen, was augenscheinlich auf das Entstehen von Strömungen zurückzuführen ist. Horizontale Elektroden wirken zwar regelmäßiger, aber etwas schwächer als vertikale.

Es ist schon lange bekannt, daß sich bei der Elektrolyse von

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 353—354. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 281—288.

Metallsalzlösungen häufig die elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle mit dem Metall der Kathode legieren. Wenn dann das ausgefällte Metall früher oder später wieder aufgelöst wird, so bleibt das Kathodenmaterial mehr oder minder verändert und aufgelockert zurück. Viele dieser so entstandenen Legierungen sind sehr beständig. So läßt sich das auf Platin ausgefällte Zink z. B. nur schwierig vollkommen wieder in Säure lösen, das Platin erscheint nach dem Fortlösen des Zinks oberflächlich in Platinmohr verwandelt. Andere Legierungen zerfallen sehr schnell, sofort nach der Bildung, und sehr heftig, unter Umständen so heftig, daß das Kathodenmaterial dabei mehr oder weniger weitgehend zertrümmert und verstäubt wird. F. Haber und M. Sack[1]) haben nun die Kathodenzerstäubung infolge der Bildung von Alkalilegierungen weiter studiert. Die als Kathoden zur Verwendung gelangenden Metalle wurden mit steigenden Mengen Natriums zusammengeschmolzen. Die Spannungen dieser Legierungen wurden gegen die in Betracht kommenden Elektrolyte gemessen. Die Messungen wurden meist bei tiefer Temperatur in methylalkoholischer Chlorlithiumlösung ausgeführt. Es existiert für jedes Metall ein minimaler Natriumgehalt, von welchem an die Legierung beim Eintauchen in die Lösung zerstäubt oder doch stark aufgelockert wird. Bei diesem selben Natriumgehalt erfolgt auch ein starker Anstieg der Spannung, und diese Spannung ist dieselbe, bei welcher bei der Elektrolyse eine Kathode aus dem reinen Metall zu verstäuben beginnt. Hiermit ist es zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, daß dem Verstäuben in der Tat die Bildung der Natriumlegierung vorhergeht. Der Übertritt der positiven Elektrizität aus dem Elektrolyten in die Kathode erfolgt hiernach wesentlich durch den Eintritt der Natriumionen in das Metall der Kathode, die so entstandene Legierung wird dann sekundär sofort durch das Wasser der Lösung zersetzt.

Photochemie.

Das Rätsel der radioaktiven Stoffe scheint seiner Lösung immer noch nicht nennenswert näher gerückt zu sein. Die bekannten Autoritäten des Gebietes, P. und S. Curie[2]), haben die verschiedenen Möglichkeiten, die Radioaktivität zu erklären, einer Besprechung unterzogen. Als feststehend ist anzusehen, daß Uranium, Thorium, Radium und Aktinium eine unveränderliche, der Stoffmenge proportionale Aktivität besitzen; denn die Änderungen durch äußere Eingriffe (Umkristallisieren, Erhitzen u. s. w.) sind

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 245—255. — [2]) C. R. de l'Acad. 134, 85—87.

nur vorübergehende, nach einiger Zeit von selbst verschwindende. Das Polonium scheint zwar eine andauernde Abnahme der Aktivität zu besitzen, jedoch ist es gerade beim Polonium noch ganz unsicher, ob hier wirklich ein neues Element vorliegt. Der Annahme, daß die strahlenden Elemente potentielle Energie besitzen, die sie allmählich in Gestalt von Strahlen abgeben, widerspricht die Tatsache, daß die Strahlung nach unserem bisherigen Wissen unbegrenzt lange konstant bleibt. Die Annahme aber, daß die Stoffe auf Kosten der Wärme der Umgebung strahlen, verträgt sich nicht mit dem zweiten Hauptsatze. Eine dritte Möglichkeit, daß die aktiven Stoffe freie Energieen, die in Gestalt uns noch unbekannter Strahlenarten den Weltenraum durcheilen, auffangen und als für uns erkennbare Strahlenarten wieder ausgehen, entzieht sich gegenwärtig noch der Prüfung.

Geoffrey Martin[1]) entwickelte die Ansicht, daß Radioaktivität allen Elementen, nur in sehr verschiedenem Grade, zukomme. Während Stoffe mit sehr großen Atomgewichten schon bei gewöhnlicher Temperatur das Elektroskop entladen, tun das Stoffe mit kleinem Atomgewicht erst bei hoher Temperatur. Die Wirkung besteht nach Ansicht des Verfassers in der Aussendung von Elektronen, indem die Atome zerfallen in positiv geladene Teilchen, in negative Elektronen und in inaktive Teilchen.

Wenn man Chlorknallgas durch einen elektrischen Funken oder sonstwie sehr kurz beleuchtet, so erfolgt im ersten Augenblick eine plötzliche Ausdehnung, der eine ebenso plötzliche Zusammenziehung folgt[2]). Das Wesen dieser Erscheinung, des sogenannten „Draper-Effektes", ist noch nicht aufgeklärt, J. W. Mellor und W. R. Anderson[3]) haben sie deshalb von neuem bearbeitet. Der Effekt gelangt nur zur Beobachtung, wenn Wasserstoff und Chlor wenigstens angenähert im stöchiometrischen Verhältnis gemischt sind. Chlor für sich allein oder gemischt mit Wasserdampf, Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd oder Methan gibt die Erscheinung nicht. Sie tritt auch bei vermindertem Druck und bei höheren Temperaturen (bis 100°) ein. Der Effekt läßt sich durch stärkere Funken steigern, bis er zur Explosion führt. Einige wenige Funken rufen keine nachweisbare Bildung von Chlorwasserstoff hervor; wendet man aber sehr zahlreiche Funken an, alle halbe oder alle ganze Stunden einen, so wird Salzsäurebildung nachweisbar. Hierdurch ist bewiesen, daß während des Draper-Effektes tatsächlich chemische Einwirkung vorhanden ist, und zwar ist sie abhängig von der Zahl und Inten-

[1]) Chem. News 85, 205. — [2]) Vgl. Ostwalds Lehrb. d. Allgem. Chem. 2, I, 1063. — [3]) Proceed. Chem. Soc. 18, 32.

sität der Funken. Vollkommen erklärt ist das Phänomen hiermit immer noch nicht.

Eine interessante photochemische Arbeit ist von Emanuel Goldberg[1]) ausgeführt worden. Während Chromsäure durch Chininsulfat im Dunkeln nicht verändert wird, findet im Lichte Reduktion nach dem Bunsen-Roscoeschen Satz statt, d. h. die Wirkung ist proportional dem Produkt aus Lichtstärke und Zeit. Nach dem Vogelschen Gesetz sind nur die Strahlen wirksam, die absorbiert werden, das sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Wenn man bei der Ermittelung der Ordnung der Reaktion nur die Geschwindigkeit berücksichtigt, mit welcher die Chromsäure reduziert wird, so findet man, daß die Reaktion monomolekular ist. Es muß aber berücksichtigt werden, daß in dem Maße, wie die Chromsäure verschwindet, auch die absorbierte Lichtmenge kleiner, die mittlere Lichtstärke dementsprechend größer wird. Korrigiert man unter Berücksichtigung dieses Umstandes, so erhält man einen dimolekularen Reaktionsverlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, aber weit weniger, als das bei den nicht durch das Licht hervorgerufenen Reaktionen der Fall zu sein pflegt. Hieraus wäre zu schließen, daß die Vorgänge, welche durch das Licht bewirkt werden, ganz anderer Natur sind als die gewöhnlichen chemischen Reaktionen; oder vielleicht richtiger, daß zwar der eigentliche chemische Vorgang in normaler Weise durch die Temperatur beeinflußt wird, während die auslösende Wirkung des Lichtes selbst durch die Wärme nicht oder doch nur wenig geändert wird.

Die chemische Verwandtschaft.

Wenn schon die katalytische Beschleunigung eines chemischen Vorganges eine höchst merkwürdige Sache ist, so ist doch die katalytische Behinderung noch um vieles merkwürdiger und einstweilen noch unverständlicher. Auch sind negative Katalysatoren viel seltener als positive. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, daß negative Katalysatoren durch Zerstörung kleiner Mengen unbekannter positiver Katalysatoren wirksam sind. S. W. Young[2]) hat auch zahlreiche neue Fälle von Reaktionsbehinderung studiert und beschrieben. Die meisten Versuche bestanden in der Oxydation von Natriumsulfitlösung mit Stickoxydul, Stickoxyd und Sauerstoff. Während sich die Oxydation mittels Sauerstoff durch außerordentlich viele Stoffe behindern ließ, gelang es keinen einzigen Stoff aufzufinden, der die Oxydation durch Stickoxdul oder

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 1—10. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 297—327.

Stickoxyd behindert hätte. Der Verfasser glaubt, daß die Oxydation mit Sauerstoff durch alle organischen Stoffe und viele anorganische behindert werde, z. B. auch durch Cyankalium, Hydroxylaminsalze und Ammoniumsalze. Merkwürdig ist, daß der hindernde Einfluß sich stets erst allmählich entwickelt, niemals sofort in voller Stärke einsetzt. Oft wurde sogar zunächst eine Beschleunigung wahrgenommen, und vielleicht ist das das Normale. Manche Stoffe hindern selbst noch in Lösungen, die nur 1 Mol in 26000000 Litern enthalten, andere werden schon bei viel geringerer Verdünnung unwirksam.

Sehr sonderbare Resultate hat H. B. Baker[1]) beim Studium der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erhalten. Es ist schon öfters untersucht worden, ob der Trocknungsgrad des Knallgases einen Einfluß auf seine Explosionsfähigkeit ausübt. Nach den bisherigen Versuchen scheint das nicht der Fall zu sein. Baker hat nun durch Elektrolyse sehr reiner Baryumhydroxydlösung und scharfes Trocknen Knallgas erhalten, das beim Erhitzen auf Rotglut nicht explodiert, während dasselbe Gas noch feucht sehr leicht explodiert. Sowie zu dem erhitzten trockenen Gase eine Spur Wasser gebracht wird, erfolgt sofort Explosion. Wenn die Gase „nur“ einige Tage lang (der Verfasser trocknete mehrfach ein halbes Jahr lang!) mit destilliertem Phosphorpentoxyd getrocknet werden, erfolgt zwar keine Explosion, aber die Gase verbinden sich doch langsam. So war z. B. durch 10 Minuten langes Erhitzen im Bunsenbrenner nur ein Drittel des Knallgases zu Wasser zusammengetreten. Diese Tatsache würde unzweideutig beweisen, daß die Nichtexplodierbarkeit der scharf getrockneten Gase gar nicht mit dem Fehlen von Feuchtigkeit zusammenhängt, da sofort Explosion erfolgen müßte, nachdem sich auf langsamem Wege etwas Wasser gebildet hat. Die Erscheinungen müssen deshalb noch einen anderen, noch unaufgeklärten Zusammenhang haben. Daß auch sehr hohe Temperaturen die „trockenen“ Gase nicht zur Explosion bringen, beweist der Umstand, daß in „trockenem“ Knallgas Silberdrahtspiralen durch elektrische Ströme geschmolzen werden können, ohne daß Explosion erfolgt. Da Knallgas im Sonnenlicht langsam Wasser bildet, so muß das „Trocknen“ im Dunkeln stattfinden.

In einer schönen Arbeit über katalytische Reaktionen beim Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurülchlorid und Schwefelsäure kommt Otto Ruff[2]) zu dem merkwürdigen Resultate, daß ein Katalysator nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch das Gleichgewicht verschoben habe: Das perpetuum

---

[1]) Proceed. Chem. Soc. 18, 40—41. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3509—3515.

mobile zweiter Art wäre hierdurch realisiert. Der Verfasser hält sein Resultat übrigens deshalb nicht für befremdend, weil das Medium durch Lösen des Katalysators verändert sei. Dann müßte die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Menge des Katalysators veränderlich sein. Dadurch verlassen wir aber überhaupt den Begriff der reinen katalytischen Reaktionen. Der Katalysator hätte dann nicht als solcher das Gleichgewicht verschoben, sondern einfach als mediumändernder Fremdstoff. Vermutlich liegt die Sache so, daß durch eine nicht ganz geeignete Untersuchungsmethode (Abdestillieren eines Reaktionsproduktes?) die Verschiebung vorgetäuscht sein dürfte. So ungewöhnliche Resultate bedürfen jedenfalls noch ausgedehnterer Prüfung, als sie bisher erfolgt ist.

Über das Gesetz der Wirkung des Invertins hat Victor Henri[1]) gearbeitet. Die Inversion des Rohrzuckers durch das Ferment ordnet sich nicht der gewöhnlichen logarithmischen Formel unter, woraus folgt, daß die Inversionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerkonzentration nicht proportional ist. Der Vorgang ordnet sich aber der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{x}{a}\right) \cdot (a - x)$$

gut unter, worin, wie üblich, a die anfängliche, x die zur Zeit t umgesetzte Rohrzuckermenge ist. Die Leistungsfähigkeit des Invertins ist binnen 24 Stunden unverändert, so daß sie nicht mit der schon geleisteten Arbeit zurückgeht, wie es bei vielen anderen Fermenten beobachtet ist, deren Zustand sich mit der Zeit ändert. Die Konstante k_1 ist übrigens von a abhängig, ebenso ist die Wirkung mit der Konzentration vorhandenen Invertzuckers veränderlich. Die Verhältnisse sind in dieser Hinsicht ziemlich kompliziert, und es scheint, daß das „fest-flüssige" Invertin in seiner Wirkung wesentlich durch den osmotischen Druck der Lösung beeinflußt wird.

Es ist bekannt, daß die Stärke organischer Säuren durch Substitution in gesetzmäßiger Weise beeinflußt wird. Rud. Wegscheider[2]) hat diese Beziehungen neuerdings zum Gegenstande eingehender Studien gemacht. Aus dem vorhandenen Material, das er selbst noch vermehrte, hat er für die gesättigten Säuren der Fettreihe und nur für solche, bei denen Stereoisomerie nicht in Betracht kommt, Faktoren berechnet, mit denen die Affinitätskonstanten der nicht substituierten Säuren zu multiplizieren sind, um die Affinitätskonstanten der Säuren zu erhalten, welche entstehen, wenn Substitution in der aus der Tabelle zu entnehmenden Weise eintritt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 194—216. — [2]) Monatshefte f. Chem. 23, 287—316.

Radikal	Stellung in gesättigten Ketten der Fettreihe								Stellung im aromatischen Kern		
	α	*β*	*γ*	*δ*	*ε*	*ζ*	*η*	*ϑ*	*o*	*m*	*p*
Cl	90	6,2	2,0	1,27	—	—	—	—	22	2,58	1,55
Br	76	7,3	1,76	1,19	—	—	—	—	24	2,28	—
J	42	6,7	1,53	1,06	—	—	—	—	—	2,7?	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,3	—
CN	205	—	—	—	—	—	—	—	—	3,3	—
NO_2	—	12,5	—	—	—	—	—	—	103	5,75	6,60
OH	8,4	2,3	—	—	—	—	—	—	17	1,45	0,48
OCH_3 . . .	18,6	—	—	—	—	—	—	—	1,36	1,08	0,53
OC_2H_5 . .	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SH	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_3	{0,74 1,10 0,62}	1,12	1,00	0,90	0,90	1,10?	0,78?	—	2,0	0,86	0,85
C_2H_5 . . .	{0,83 1,31 0,66}	1,20	0,98	0,81	0,99?	0,85	—	—	—	—	—
C_6H_5 . . .	3,1	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_3CH_3 . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	—
CO_2H . . .	34	2,41	1,67	1,2	1,2	1,2	—	1,2	10,2	2,39	2,62
CO_2CH_3 . .	—	2,4	—	—	—	—	—	—	11,0	—	2,8
$CO_2C_2H_5$.	27	2,25	—	1,55?	—	1,11	—	1,28?	9,2	—	—

Die Zahlen der Tabelle lassen größtenteils die bekannten Gesetzmäßigkeiten hervortreten, es sind aber auch nicht ohne weiteres verständliche Unregelmäßigkeiten vorhanden.

Anorganische Chemie.

Von

A. Werner und **P. Pfeiffer.**

I. Biographisches. Von den im Berichtsjahre verstorbenen Chemikern seien hier folgende namhaft gemacht:

Prof. Dr. Rudolf Arendt, der langjährige verdienstvolle Redakteur des „Chemischen Zentralblatts". Er hat unter anderem mehrere Lehrbücher der anorganischen Chemie herausgegeben, die viele Auflagen erlebt haben.

Robert Hasenclever, Generaldirektor der chemischen Fabrik Rhenania, der sich ein großes Verdienst um die technische Vervollkommnung wichtiger, in der anorganischen Großindustrie eingeführter Verfahren, wie Deaconprozeß, Leblanc-Sodaprozeß u. s. w., erworben hat.

Rudolf Finkener, Professor an der königlichen Bergakademie zu Berlin. Sein Arbeitsfeld lag im wesentlichen auf analytischem Gebiete. Er war ein Schüler des Analytiker Heinrich Rose, dessen klassisches Handbuch der analytischen Chemie er nach dem Tode seines Lehrers in neuer Bearbeitung herausgab.

Friedrich Stahlschmidt, Professor an der technischen Hochschule zu Aachen. Seine Arbeiten betreffen die verschiedensten Gebiete der reinen und angewandten organischen und anorganischen Chemie.

William Roberts Austen in London; er hat sich einen Namen durch seine metallurgischen Arbeiten gemacht, die wesentlich mit beigetragen haben zur Aufklärung des Chemismus der Legierungen, speziell des Stahls.

Friedrich Rüdorff, Professor der anorganischen Chemie an der technischen Hochschule zu Charlottenburg; am bekanntesten sind seine Arbeiten über die Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Salzlösungen (1861),

welche als Grundlage für die späteren Forschungen von Raoult, van 't Hoff und Arrhenius zu betrachten sind.

II. Literatur. Von den in diesem Jahre erschienenen Werken aus dem Gebiete der anorganischen Chemie mögen folgende kurz erwähnt werden:

R. Abegg und W. Herz: Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage.

W. Böttger: Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Lehre von den Ionen.

W. Borchers: Elektrometallurgie; die Gewinnung der Metalle unter Vermittelung des elektrischen Stromes. 3. Aufl.

K. v. Buchka: Lehrbuch der analytischen Chemie. I. Teil. Qualitative Analyse. 2. Aufl.

O. Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie. IV. Bd. Die Fortschritte der anorganischen Chemie in den Jahren 1892 bis 1903.

H. Erdmann: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Aufl.

F. Giesel: Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VII, 1. Heft.

F. W. Hinrichsen: Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VII, Heft 7 u. 8.

K. A. Hofmann: Die radioaktiven Stoffe. Nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis.

A. Horowitz: Repetitorium der Chemie und Physik für Chemiker, Pharmaceuten und Mediziner.

O. Kausch: Herstellung und Verwendung von flüssiger Luft.

I. Lorscheid: Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriß der Mineralogie. 15. Aufl. Von F. Lehmann.

L. Medicus: Einleitung in die chemische Analyse. 1. Heft. Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 10. u. 11. Aufl.

B. Neumann: Gasanalyse und Gasvolumetrie.

W. Ostwald: Über Katalyse.

V. v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie. 11. Aufl., neu bearbeitet von H. Klinger.

E. Richter: Wiederholungsbuch zum Unterricht in der Chemie und Mineralogie. Für den Gebrauch an Lehrerseminarien bearbeitet. 3. Aufl.

Fr. Rüdorff: Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten, 12. Aufl.

H. Schwanert: Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediziner. 4. Aufl.

I. Sigrist: Chemische Affinität und Energieprinzip. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. VII, 5. Heft.

I. Sperber: Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet. I. Teil.

Städeler-Kolbe: Leitfaden für die qualitative, chemische Analyse. 12. Aufl., von H. Abeljanz.

F. P. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in 2 Bänden. II. Band: Quantitative Analyse.

G. Vortmann: Übungsaufgaben aus der quantitativen chemischen Analyse durch Maßanalyse.

A. Wolfrum: Chemisches Praktikum. I. Teil: Analytische Übungen.

III. Allgemeine Eigenschaften der Elemente. Unsere Kenntnis des allgemeinen Charakters der chemischen Elemente hat wesentliche Fortschritte erfahren, einerseits durch die genauere Feststellung verschiedener Atomgewichte, anderseits durch die überraschenden Ergebnisse auf dem Gebiete der sogenannten radioaktiven Stoffe.

a) Atomgewichte. Atomgewichtsbestimmungen sind bei folgenden Elementen ausgeführt worden: Calcium, Radium, Lanthan, Uran, Arsen, Selen, Tellur und Jod.

Mit dem Atomgewicht des Calciums haben sich unabhängig voneinander F. W. Hinrichsen[1]) und Th. W. Richards[2]) beschäftigt; der erstere gelangte auf Grund der Analyse von russischem Doppelspat zu Ca = 40,139, der letztere durch Bestimmung von Cl in $CaCl_2$, als AgCl, zu 40,126. Für Radium fand Frau Curie[3]) durch Analyse des Radiumchlorids, wenn die Formel zu $RaCl_2$ angenommen wird, den Mittelwert 225. Harry C. Jones[4]) bestimmte das Atomgewicht des Lanthans, indem er von Ammoniumlanthannitrat ausging und dieses über das Oxalat in Oxyd überführte. Als Mittel von 12 Bestimmungen erhielt er La = 138,77. B. Brauner und F. Pavlicek[5]) kommen auf Grund ihrer Versuche zur Ansicht, daß das gewöhnliche Lanthan aus dem wahren Lanthan vom Atomgewicht 139,04 und einer kleinen Menge eines

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 746. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 374. — [3]) Compt. rend. 135, 161. — [4]) Amer. Chem. Journ. 28, 23. — [5]) Journ. Chem. Soc. London 81, 1243.

Elementes mit höherem Atomgewicht bestehe. Als Mittel aus 26 Bestimmungen, wobei Ag_3AsO_4 benutzt wurde, fand W. Clarence Elaugh[1]) für das Atomgewicht des Arsens 75,008. Th. W. Richards und B. S. Merigold[2]) haben das Atomgewicht des Urans auf Grund sehr sorgfältiger Versuche zu 238,515 bis 238,545 festgestellt.

I. Meyer[3]) hat zur Bestimmung des Atomgewichtes des Selens das Silberselenit gewählt, aus dessen Cyankaliumlösung das Silber elektrolytisch gefällt wurde. Als Mittel wurde gefunden Se = 79,22. Für das Schmerzenskind, das Tellur, liegen von zwei Seiten Bestimmungen vor. A. Gutbier[4]) fand aus dem Wassergehalte der Tellursäure Te = 127,65, aus dem Tellurgehalt von TeO_2 und TeO mittels der Hydrazinmethode 127,34 und 127,55, also im Mittel 127,51, welche Zahlen mit den Resultaten von Brauner und Staudenheimer übereinstimmen. A. Scott[5]) fand, indem er Trimethyltelluriumjodid als Ausgangspunkt wählte, den etwas höheren Wert 127,70, welcher den von Köthner, Te = 127,63, und den von Pellicini, Te = 127,64, gefundenen Werten am nächsten steht. Auch das Atomgewicht des Jods ist von A. Ladenburg[6]) neu bestimmt worden, zu J = 126,960.

Zum Schluß mag noch auf die Einsetzung der engeren internationalen Atomgewichtskommission hingewiesen werden, die aus den Herren F. W. Clarke, K. Seubert und F. E. Thorpe besteht. Sie hat in der von ihr herausgegebenen Atomgewichtstabelle die auf die beiden Normen O = 16 und H = 1 bezogenen Atomgewichte mitgeteilt und außer den oben angegebenen noch einige andere Änderungen an den Atomgewichtszahlen vorgenommen, z. B. Antimon = 120,2, Germanium = 72,5, Palladium = 106,5, Quecksilber = 200,00, Wasserstoff = 1,008, Zinn = 119 und Zirkonium = 90,6.

b) Radioaktive Stoffe. Von radioaktiven Stoffen sind im Berichtsjahre untersucht worden: Radium von Curie und F. Giesel, Radioblei von K. A. Hofmann und V. Wölfl, Radiotellur von W. Marckwald (s. auch F. Giesel), Thor und Uran von E. Rutherford und E. Soddy und außerdem auch von K. A. Hofmann. Die wesentlichen Ergebnisse sind die folgenden:

K. A. Hofmann und V. Wölfl[7]) geben ein neues Verfahren zur Absonderung stark aktiven Radiobleies, welches analytisch dem Blei nahesteht; fernerhin zeigen sie, daß die Aktivität des Radiobleies primär sein muß und nicht induziert sein kann, denn

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 489. — [2]) Chem. News 85, 177, 207, 222, 229. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1591. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 320, 52. — [5]) Proc. Chem. Soc. 18, 112. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2275. — [7]) Ibid. 35, 692, 1453; s. auch F. Giesel, ibid. 35, 102, 3608.

die Wirksamkeit durch chemische, bezw. physikalische Einflüsse geschwächter Präparate ersetzt sich wieder, wenn man derartige Substanzproben längere Zeit in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt; in letzterer Beziehung verhält sich das Uran durchaus analog. Dagegen konnte Hofmann in Gemeinschaft mit F. Zerban[1]) zeigen, daß alle von ihnen bisher untersuchten Thorpräparate induzierte Aktivität besitzen, ein Resultat, welches mit den weiter unten zu erörternden Rutherfordschen Versuchen nicht in Einklang zu bringen ist. Durch vierstündiges Erhitzen von Thor mit Uranoxyduloxyd auf 400° gelang es ihnen, ersterem Aktivität zu induzieren, während Uranoxyduloxyd davon einbüßte.

Großes Interesse bieten ferner die Arbeiten von W. Marckwald[2]) über radioaktives Wismut, welches man nach seinen neuesten Untersuchungen besser als Radiotellur bezeichnet, da es dem Tellur chemisch näher steht als dem Wismut. Dieser Stoff findet sich in äußerst geringer Menge ($^1/_{10000}$ etwa des vorhandenen Wismuts) in der Joachimsthaler Pechblende, und zwar wird es bei der Aufarbeitung des Materials in Gemeinschaft mit Wismut erhalten. Die Isolierung des Radiotellurs gelingt nach Marckwald auf folgende Weise: Man stellt einen Wismutstab in die salzsaure Lösung des aktiven Wismutoxychlorids, worauf sich derselbe bald mit einem dünnen Häutchen eines schwarzen, leicht abschabbaren Niederschlages von intensivem Strahlungsvermögen bedeckt. Dieser wird dann weiter gereinigt, indem man seine salzsaure Lösung einige Stunden lang mit etwas Zinnchlorür erwärmt. Der so gewonnene, äußerst wirksame, schwarzbraune Niederschlag ist von Tellur nur durch seine Radioaktivität zu unterscheiden, ist aber noch nicht vollständig chemisch rein.

Der Frau Curie[3]) gelang es, das Radium so weit von Baryum zu befreien, daß letzteres nur noch in Spuren spektroskopisch nachzuweisen war; sein Atomgewicht wurde zu 225 gefunden, so daß es sich als höheres Homologe des Baryums erweist. Von F. Giesel[4]) liegen interessante Angaben über das chemische und physikalische Verhalten dieses neuen Elementes vor; die wässerige Lösung des Radiumbromids entwickelt konstant ein farbloses, äußerst aktives Gas, gleichzeitig bilden sich Radiumhydroxyd und Brom. Weiterhin enthält die Gieselsche Arbeit noch Mitteilungen über die anderen radioaktiven Substanzen.

Ganz eigenartige Resultate versprechen die Untersuchungen über das Strahlungsvermögen der radioaktiven Stoffe. Man muß nunmehr nach den Arbeiten von Becquerel, P. und S. Curie, sowie Rutherford und Soddy unterscheiden zwischen eigent-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 531. — [2]) Ibid. 35, 4239, 2285; Chem.-Ztg. 26, 895. — [3]) Compt. rend. 135, 161. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3608.

licher Strahlung und stofflicher Emanation. Erstere ist jedenfalls nicht einheitlicher Natur. Die leicht absorbierbare, sogenannte α-Strahlung ist die hauptsächlich ionisierend wirkende; sie ist magnetisch nicht ablenkbar (siehe aber die allerneueste Arbeit von Rutherford) und gleicht den Röntgenstrahlen. Die β-Strahlung, welche durch feste Stoffe mehr oder weniger leicht hindurchgeht, wirkt wenig ionisierend und wird durch ein magnetisches Feld, ähnlich den Kathodenstrahlen, abgelenkt. Die Emanation befähigt Stoffe, mit welchen sie irgendwie in Berührung kommt, mehr oder minder lang Strahlen auszusenden; sie sind dann induziert radioaktiv. Eigenartig ist, daß die Emanation, nach Rutherford, negativ elektrisch geladene Körper bevorzugt und sich deshalb auf einem negativ geladenen Platindraht stark kondensieren läßt. Schon das Ehepaar Curie hatte beobachtet, daß Radium langsam ein Gas aussendet, welches radioaktiv ist. Rutherford und Brooks[1]) konnten die Tatsache der Emanation bestätigen. Sie versuchten auch das Molekulargewicht des Gases festzustellen und schließen aus der Diffusionsgeschwindigkeit auf 40 bis 100. Neuerdings gelang es Rutherford und Soddy, die Emanation des Radiums und Thoriums durch flüssige Luft zu kondensieren. Die Verflüssigungstemperatur für die Radiumemanation betrug etwa —130°, für die Thoriumemanation —135°.

Besonders interessant und schwer zu deuten sind die Arbeiten von Rutherford und Soddy[2]) über radioaktives Thorhydroxyd. Wird aktives Thorhydroxyd aus seiner salzsauren Lösung mit NH_3 gefällt, so besitzt das gefällte Produkt stark reduzierte Aktivität, während in der Lösung ein Stoff Th X zurückbleibt, der stark aktiv ist. Im Verlaufe einiger Wochen gewinnt nun das Thorium seine Aktivität wieder vollständig zurück und zeigt dann auch wieder sämtliche früheren Eigenschaften, während das Strahlungsvermögen von Th X nach drei Wochen verschwunden ist. Die restliche Aktivität des von Th X mit Ammoniak getrennten Thorhydroxyds wird ganz durch nicht ablenkbare Strahlen bedingt, ist also α-Strahlung, im Gegensatze zur Strahlung des Thorhydroxyds selbst. Die Emanation scheint dem Th X zuzukommen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Uran. W. Crookes hat vor etwa zwei Jahren Uranacetat mit Äther extrahiert und gibt an, daß der Rückstand inaktiv sei, während der gelöste Teil starke Aktivität besitze. Rutherford und Soddy[3]), welche diesen Versuch wiederholten, fanden, daß der Rückstand nur

---

[1]) Chem. News 85, 196; Transact. of the Royal Soc. of Canada [2] 7, 21. — [2]) Proc. Chem. Soc. 18, 120, 219; Journ. Chem. Soc. London 81, 837; Philos. Mag. [6] 4, 370; Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 174. — [3]) Proc. Chem. Soc. 18, 121.

α-Strahlung zeigte, während der lösliche Teil nur β-Strahlung aussandte.

c) Das periodische System. Die Einreihung der Elemente in ein System, welches allen ihren Beziehungen und Eigenschaften Rechnung tragen würde, bietet, wie bekannt, große Schwierigkeiten und es kann deshalb nicht überraschen, wenn immer neue Anordnungen versucht werden. Neuerdings haben sich mit diesem Problem namentlich H. Biltz und B. Brauner beschäftigt. Biltz[1]) hat im besonderen die Schwierigkeit, die sich für die Anordnung infolge der in den einzelnen Perioden zunehmenden Zahl von Elementen ergibt — in der ersten und zweiten großen Periode durch den Hinzutritt der sogenannten achten Gruppe, in der dritten großen Periode durch das Auftreten der seltenen Erdmetalle — zu umgehen gesucht, indem er die zusammengehörigen neuen Elemente als Σ, des bekanntesten derselben, zusammenfaßt. In dieser Weise erhält er als Nebengruppe der Halogene Σ Fe = Mn, Fe, Co, Ni; Σ Pd = Ru, Rh, Pd; Σ Pt = Os, Ir, Pt und in der Nebengruppe des Kohlenstoffs Σ Ce = La, Ce, Pr, Ne.

Einen theoretisch neuen Gesichtspunkt bietet dieses System somit nicht, denn es ist z. B. die Σ Fe ziemlich willkürlich; man sieht auch nicht ein, warum das Co dem Eisen eher zuzuordnen wäre als das Chrom, auch ist die Stellung der 3Σ in der Halogengruppe gewiß überraschend.

Bohuslaw Brauner[2]) faßt die seltenen Erdmetalle als interperiodische Gruppe auf, deren Glieder alle zum Kohlenstoff gehören und als Homologe des Zinns erscheinen.

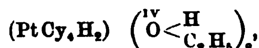
In Bezug auf gewisse physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen kommt Locke[3]), der die Löslichkeit von Doppelsulfaten der allgemeinen Formel $M'_2 M''(SO_4)_2 6 H_2O$ untersucht hat, zum Schluß, daß der Einfluß eines jeden Alkalimetalles und ebenso eines jeden zweiwertigen Metalles auf die Löslichkeit seiner Verbindungen ein spezifischer, in allen Verbindungen derselben Reihe gleichbleibender ist, der völlig unabhängig vom Atomgewicht und von der Stellung des Metalles im periodischen System erscheint.

Über das Wesen des metallischen, bezw. metalloiden Zustandes der Elemente haben G. Martin[4]) und H. Erdmann[5]) eigenartige Ansichten mitgeteilt.

IV. Wertigkeit der Elemente und Vorstellungen über den strukturellen Bau anorganischer Verbindungen. a) Wertigkeit. Im Mittelpunkt der Diskussion betreffend die Wertigkeitsverhältnisse der Elemente stehen Sauerstoff und Stick-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 562, 4241. — [2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 34, 142. — [3]) Amer. Chem. Journ. 27, 455. — [4]) Chem. News 86, 295. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 404.

stoff, was sich in der Aufstellung neuer Strukturformeln für Oxonium- und Ammoniumsalze ausgeprägt hat. Für beide Elemente stehen sich heute zwei Ansichten gegenüber: Die erste, welche Vierwertigkeit für Sauerstoff und Fünfwertigkeit für Stickstoff als Grundlage der Formulierung verwendet, die zweite, welche gegen die Annahme solch hoher Valenzzustände in den salzartigen Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff ankämpft. Durch die Arbeiten von v. Baeyer und V. Villiger[1]) ist bis zur Überzeugung nachgewiesen worden, daß die in großer Zahl bekannten und zum Teil neu dargestellten Additionsprodukte komplexer Säuren an Alkohol und Äther nicht als molekulare Additionen im älteren Sinne (ohne atomare Bindungen) aufzufassen sind. Im Anschluß an die übliche Auffassung der Konstitution der Ammoniumsalze sind diese Oxoniumsalze dann folgendermaßen zu formulieren:



$$(PtCy_4H_2)\ \left(\overset{IV}{O}<^{H}_{C_2H_5}\right)_2,$$

im Gegensatze zu der früheren Auffassung von M. Freund, der sie als Imidoäther betrachtete, und von Than, wonach sie krystallwasserhaltige Platincyanäthylverbindungen wären.

Eine der merkwürdigsten Verbindungen, welche die Analogie mit den Ammoniumsalzen hervorzuheben gestattet, ist das Additionsprodukt von Alkohol und Salzsäure an Ferrocyanwasserstoffsäure, das dem Doppelsalz von Chlorammonium und Ferrocyanammonium entspricht:



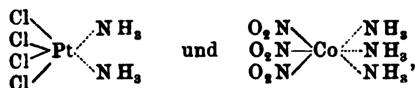
$$(FeCy_6)\ (\overset{V}{N}H_4)_4 + 2\,NH_4Cl \text{ und } (FeCy_6)\left(\overset{IV}{O}{}^{H_2}_{C_2H_5}\right)_4 + 2\left[\left(\overset{IV}{O}{}^{H_2}_{C_2H_5}\right)Cl\right].$$

Es darf wohl angenommen werden, daß man im Prinzip heute gewiß allgemein darüber einig ist, daß die Additionsverbindungen von Sauerstoffverbindungen an Säuren konstitutionell den Salzen von Aminen an die Seite zu stellen sind. Aber die Frage, in welcher Weise diese Konstitution strukturell aufzufassen sei, ist durch A. Werner[2]) auf ganz neuen Boden gestellt worden. Derselbe ist, von seiner Theorie der Metallammoniake und Molekülverbindungen ausgehend, zu einer neuen Ansicht gelangt über die Art, wie der dreiwertige Stickstoff im Ammoniak und den Aminen seinen ungesättigten Affinitätsbetrag bei der Bildung von Additionsverbindungen, zu denen auch die Salze des Ammoniaks und der Amine gehören, zur Wirkung bringt. Nachdem die Chemie der Metallammoniake außer Zweifel gestellt hat, daß der Stickstoff bei der Addition von Ammoniak an Metallsalze seine Restaffinität in einer sogenannten Koordinationsbindung ausgleicht, was für die

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1201. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 322, 261, 296.

Vereinigung mit Platinchlorid oder Kobaltnitrit folgende Strukturbilder ergibt:

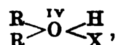


so kann die Analogie zwischen Metallammoniaksalzen und Ammon- bezw. Aminsalzen und die Übereinstimmung in der Bildung derselben nur durch folgende Formulierung der Ammoniumsalze zum Ausdruck gebracht werden:

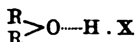


Hierdurch werden die Ammoniumsalze Ammoniak-Wasserstoff-Salze, entsprechend den Kobaltammoniaken, die Ammoniak-Kobalt-Salze sind.

Das neue strukturelle Bild der Ammoniumsalze bietet den ganz wesentlichen Vorteil, daß es die sehr unwahrscheinliche Annahme einer fünften Stickstoffvalenz mit Alkalivalenzcharakter vollständig unnötig macht, welcher Vorteil durch Übertragung der neuen konstitutionellen Auffassung auf die ammoniumähnlichen Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Schwefels, Selens, Jods u. s. w. auch für diese Elemente gewonnen wird. Bei den Oxoniumsalzen ergibt sich Ähnliches für den Sauerstoff; während man bei Annahme von Strukturformeln der folgenden Art:



mit vierwertigem Sauerstoff, den Atomen dieses Elementes die Fähigkeit zusprechen muß, eine vierte Valenz mit Alkalivalenzcharakter zur Absättigung bringen zu können, wird diese unwahrscheinliche Annahme unter Zugrundelegung folgender Strukturformel:



beseitigt, weil der Säurerest sowohl in HX, als auch in der Additionsverbindung nur dem Wasserstoff zugehörig ist und dementsprechend auch seinen typischen Charakter als elektrolytisch dissoziierender Säurerest beibehält. Wie die Metallammoniaksalze konstitutionell den Ammoniumsalzen entsprechen, so müssen die Hydrate der Metallsalze, welche, wie zahlreiche Untersuchungen dargetan haben, den Metallammoniaken analog gebaut sind, sich in ihrem strukturellen Bau den Oxoniumsalzen anschließen. Das dem Additionsprodukt von Ammoniak an Platinchlorid entsprechende Additionsprodukt von Wasser an Platinchlorid wird somit folgendermaßen zu formulieren sein:

$$\left.\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right> Pt \begin{array}{l} \cdots OH_2 \\ \cdots OH_2 \end{array}.$$

Da aber Wasser elektrolytisch dissoziiert ist, so werden solche Hydrate schwache Säuren sein können, was sich in unserem Falle durch die Dissoziation in folgende Ionen ausdrücken läßt:

$$\left.\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right> Pt \begin{array}{l} \cdots \overset{-}{O}H \\ \cdots \overset{-}{O}H \end{array} \left| \begin{array}{l} \overset{+}{H} \\ \overset{+}{H} \end{array} \right. ;$$

je nach der Natur des Metallatoms, an welches der Sauerstoff des Wassers gekettet ist, wird diese Dissoziation, verglichen mit derjenigen des Wassers, verstärkt oder vermindert erscheinen; durch das negative Platin wird in dem oben angeführten Beispiel die Dissoziation wesentlich verstärkt. Auch die Möglichkeit von intramolekularen Umlagerungen, die beim Platinchloridhydrat zu folgendem strukturellen Bau führen werden:

$$\begin{array}{l} HCl \cdots \\ HCl \cdots \end{array} Pt \overset{Cl}{\underset{Cl}{|}} \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array},$$

muß auf die Dissoziationserscheinungen, bezw. die Stärke des Säurecharakters von maßgebendem Einfluß sein.

Die Affinitätsbeträge, welche die Bildung von Ammonium- und Oxoniumsalzen vermitteln, sind von denjenigen, welche bei der Entstehung der gewöhnlichen Valenzverbindungen in Kraft treten, insofern verschieden, als sie nur Radikale zu binden vermögen, die nicht als selbständige Ionen zur Dissoziation gelangen können. A. Werner unterscheidet sie deshalb von den gewöhnlichen Valenzen, die er Hauptvalenzen nennt, und bezeichnet sie als Nebenvalenzen. Den Unterschied zwischen den beiden charakterisiert er durch folgende Definitionen:

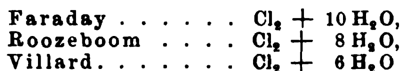
Hauptvalenzen sind Valenzen, welche befähigt sind, solche Radikale (einfache oder zusammengesetzte) miteinander zu verbinden, die entweder als selbständige Ionen auftreten können, oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist.

Nebenvalenzen entsprechen denjenigen Affinitätswirkungen, welche solche Radikale durch atomare Bindung aneinander zu ketten vermögen, die weder als selbständige Ionen wirken, noch mit Radikalen, die als Ionen auftreten, äquivalent sein können.

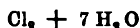
b) Konstitution der Molekülverbindungen. Die Theorie der Molekülverbindungen von A. Werner, die in den

hervorgehobenen Entwickelungen über die Konstitution der Ammonium- und Oxoniumsalze eine wesentliche Vervollständigung erfahren hat, ist auch im Berichtsjahre in zahlreichen Arbeiten diskutiert worden, in der Regel in zustimmendem Sinne, aber auch sehr oft, wie ja nicht anders zu erwarten, infolge ihrer Verwendung in gar zu engem Rahmen, in dem Sinne, daß die Existenz irgend einer komplexen Verbindung, die nicht einer der einfachsten, bis jetzt allein konstitutionell sicher erkannten Typenformeln entspricht, als gegen die Theorie verstoßend ausgegeben wird. Für den gegenwärtigen Stand der Konstitutionsfrage komplexer Verbindungen wäre es viel vorteilhafter, wenn möglichst einfache Fälle durch einwandfreie Versuche strukturell klargelegt würden, denn nur auf diesem Wege wird es möglich sein, auch Aufschluß über den Bau komplizierter, durch Vereinigung verschiedener, koordinativ vollständiger und unvollständiger Radikale entstehender Verbindungen zu erhalten.

Wie schwierig es in einzelnen Fällen ist, die wirkliche Zusammensetzung gewisser Hydrate festzustellen, zeigt sich in recht charakteristischer Weise am Hydrat des Chlors, dessen Formel von den verschiedensten tüchtigen Forschern ganz verschieden gefunden wurde, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

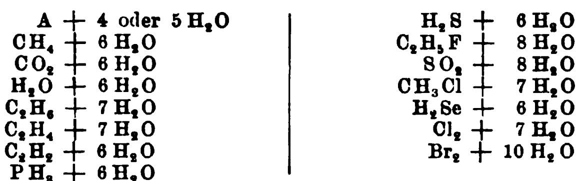

Faraday . . . . . . $Cl_2 + 10\,H_2O$,
Roozeboom . . . . $Cl_2 + 8\,H_2O$,
Villard . . . . $Cl_2 + 6\,H_2O$

und nach den neuesten Versuchen von de Forcrand soll es


$$Cl_2 + 7\,H_2O$$

sein.

de Forcrand[1]) hat auch eine ganze Reihe anderer Gashydrate auf ihre Zusammensetzung untersucht und dabei folgende Formeln abgeleitet:



$A + 4$ oder $5\,H_2O$	$H_2S + 6\,H_2O$
$CH_4 + 6\,H_2O$	$C_2H_5F + 8\,H_2O$
$CO_2 + 6\,H_2O$	$SO_2 + 8\,H_2O$
$N_2O + 6\,H_2O$	$CH_3Cl + 7\,H_2O$
$C_2H_6 + 7\,H_2O$	$H_2Se + 6\,H_2O$
$C_2H_4 + 7\,H_2O$	$Cl_2 + 7\,H_2O$
$C_2H_2 + 6\,H_2O$	$Br_2 + 10\,H_2O$
$PH_3 + 6\,H_2O$	

Villard glaubte, daß alle diese Hydrate nach der Formel $M + 6\,H_2O$ zusammengesetzt seien.

Über die für die Theorie der Molekülverbindungen wichtigen, weil relativ einfachen Typen entsprechenden, neu aufgefundenen Verbindungen, im besonderen über die Hydrate und Metallammoniake soll hier im Zusammenhang berichtet werden; die

[1]) Compt. rend. **134**, 991; **135**, 959.

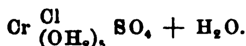
anderen, komplizierter zusammengesetzten werden in der allgemeinen Übersicht der neu dargestellten Verbindungen Platz finden.

Interessant sind die von A. Recoura[1]) aufgefundenen Chlorsulfate von Aluminium und Chrom:



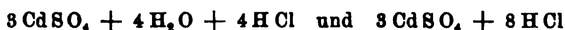
$$AlClSO_4 + 6\,aq \text{ und } CrClSO_4 + 6\,aq,$$

die durch Einwirkung von Salzsäure auf die Sulfate sich bilden und wahrscheinlich analoge Konstitution besitzen. Über diese Konstitution lassen sich jedoch nur bei der Chromverbindung Anhaltspunkte finden. Das Chlor in derselben ist in wässerigen Lösungen nicht fällbar, also in nicht ionisierbarer Bindung; die Schwefelsäure hingegen ist direkt fällbar, somit als SO_4-Ion vorhanden. Demzufolge ist die Formel zu schreiben:



$$Cr\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_5\end{matrix}SO_4 + H_2O.$$

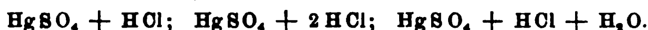
Die Beziehungen zwischen Hydraten und Chlorosalzen werden in schöner Weise illustriert durch die von Ch. Baskerville[2]) aufgefundenen chlorwasserstoffhaltigen Cadmiumsulfate. Aus dem Hydrat $3\,CdSO_4 + 8\,H_2O$ konnten durch Einwirkung von Chlorwasserstoff die Verbindungen:



$$3\,CdSO_4 + 4\,H_2O + 4\,HCl \text{ und } 3\,CdSO_4 + 8\,HCl$$

erhalten werden.

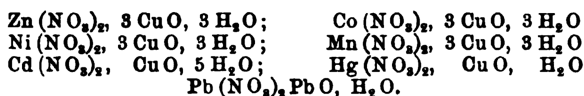
Auch Chlorwasserstoffverbindungen des Quecksilbersulfats hat derselbe Forscher dargestellt:



$$HgSO_4 + HCl;\quad HgSO_4 + 2\,HCl;\quad HgSO_4 + HCl + H_2O.$$

Über Fluorwasserstoffadditionsverbindungen an Alkalioxalate hat Weinland[3]) Mitteilung gemacht.

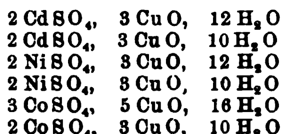
Durch Einwirkung von Cuprihydrat auf wässerige Lösungen von Metallnitraten hat A. Mailhe[4]) eine Reihe klein krystallisierter, basischer, wasserhaltiger Metallsalze erhalten, die insofern unser Interesse fesseln können, als die Summe von Oxyd- und Wassermolekülen in einer ganzen Reihe derselben sich zu sechs ergänzt, so daß sie als normale Hydrate erscheinen, in denen ein Teil des Wassers durch Kupferoxyd ersetzt ist. Die Verbindungen sind die folgenden:

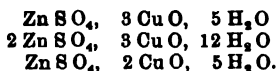


$Zn(NO_3)_2, 3\,CuO, 3\,H_2O$; $Co(NO_3)_2, 3\,CuO, 3\,H_2O$
$Ni(NO_3)_2, 3\,CuO, 3\,H_2O$; $Mn(NO_3)_2, 3\,CuO, 3\,H_2O$
$Cd(NO_3)_2, CuO, 5\,H_2O$; $Hg(NO_3)_2, CuO, H_2O$
$Pb(NO_3)_2 PbO, H_2O$.

Bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf wässerige Lösungen von Sulfaten beobachtete A. Mailhe die Bildung folgender Verbindungen:

[1]) Compt. rend. 135, 163, 736. — [2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 23, 894. — [3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 943. — [4]) Compt. rend. 134, 233.

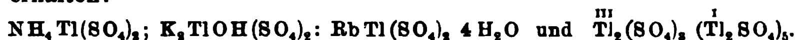

$2\,CdSO_4,\ 3\,CuO,\ 12\,H_2O$
$2\,CdSO_4,\ 3\,CuO,\ 10\,H_2O$
$2\,NiSO_4,\ 3\,CuO,\ 12\,H_2O$
$2\,NiSO_4,\ 3\,CuO,\ 10\,H_2O$
$3\,CoSO_4,\ 5\,CuO,\ 16\,H_2O$
$2\,CoSO_4,\ 3\,CuO,\ 10\,H_2O$


$ZnSO_4,\ 3\,CuO,\ 5\,H_2O$
$2\,ZnSO_4,\ 3\,CuO,\ 12\,H_2O$
$ZnSO_4,\ 2\,CuO,\ 5\,H_2O.$

In Bezug auf die beiden gut charakterisierten Klassen von Hydraten, die Alaune und die Doppelsalze der Vitriolreihe, ist zu erwähnen, daß J. Locke und D. E. Breinig[1]) vergebens versucht haben, Alaune mit dreiwertigem Thallium darzustellen; sie erhielten nur Doppelsalze der Formel:

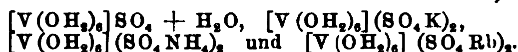

$Tl_2(SO_4)_3Cs_2SO_4 + 6\,H_2O$ und $Tl_2(SO_4)_3 + Cs_2SO_4 + 3\,H_2O.$

Auch Hugh Marshall[2]) hat vergebens nach Alaunen des dreiwertigen Thalliums gesucht; er hat nur folgende Doppelsulfate erhalten:


$NH_4Tl(SO_4)_2$; $K_2TlOH(SO_4)_2$: $RbTl(SO_4)_2\,4\,H_2O$ und $\overset{III}{Tl_2}(SO_4)_3\,(\overset{I}{Tl_2}SO_4)_5$.

Aber A. Piccini und V. Fortini[3]) haben Mischkrystalle von Ammoniumalaun erhalten, in welchen ein Teil des Aluminiums durch Thallium ersetzt ist; hiernach wird immerhin die Existenzfähigkeit von Thalliumalaunen als möglich erscheinen.

Dagegen reihen sich das Sulfat des zweiwertigen Vanadins und seine Doppelsalze vollkommen in die Vitriolreihe ein. Beschrieben wurden von A. Piccini und L. Marino[4]):


$[V(OH_2)_6]SO_4 + H_2O$, $[V(OH_2)_6](SO_4K)_2$,
$[V(OH_2)_6](SO_4NH_4)_2$ und $[V(OH_2)_6]\,(SO_4Rb)_2$.

Die merkwürdigen Angaben von Wyrouboff, wonach aus einer ungesättigten Lösung von Glaubersalz durch Alkohol bis 25 Proz. Glaubersalz gefällt werden soll, während aus einer gleich konzentrierten, aus wasserfreiem Natriumsulfat hergestellten Lösung bei der gleichen Temperatur wasserfreies Salz ausgefällt wird, beruhen nach Versuchen von A. Hantzsch[5]) auf einem Irrtum.

Daß das Hydrat $PtCl_4 + 2\,OH_2$ sich wie eine zweibasische Säure verhält, haben bekanntlich einerseits Hittorf, anderseits A. Miolati gezeigt, daß auch $PtJ_4 + 2\,H_2O$ als $\left[Pt\begin{smallmatrix}J_4\\(OH)_2\end{smallmatrix}\right]H_2$ zu schreiben ist, hat J. Bellucci[6]) durch Darstellung von Silber, Thallium, Mercuri- und basischem Bleisalz bewiesen. Derselbe Autor hat für $Pt\begin{smallmatrix}(OH)_5\\Cl\end{smallmatrix} + 2\,H_2O$ durch Darstellung von Salzen der Formel $\left[Pt\begin{smallmatrix}(OH)_5\\Cl\end{smallmatrix}\right]\overset{II}{Me}$ zeigen können, daß auch in diesem

[1]) Amer. chem. Journ. 27, 280. — [2]) Proceedings of the Roy. Soc. of Edinburgh 24, III, 305. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 451. — [4]) Ibid. 32, 55. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 202. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11, I, 8; II, 241, 271.

Falle das Hydratwasser zum komplexen Radikal gehört und infolgedessen die Verbindung aufgefaßt werden kann als Platinchlorwasserstoffsäure, in der fünf Chloratome durch fünf Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Die Angabe von R. J. Meyer, daß in den Hydraten des Thalliumchlorids nicht sämtliches Chlor direkt fällbar sei, hat sich als unrichtig erwiesen, worauf A. S. Cushman [1]) hingewiesen hat; wie R. J. Meyer [2]) nachträglich gezeigt hat, beruht die irrtümliche Beobachtung auf der Fähigkeit von Thalliumnitrat, Chlorsilber unter Bildung eines lockeren Additionsproduktes zu lösen.

Im folgenden mögen noch einige interessante, den Hydraten konstitutionell entsprechende Verbindungen, die im Berichtsjahre aufgefunden wurden, zusammengestellt werden.

A. Werner und D. Kalkmann [3]) haben nachgewiesen, daß die von Sell aus Chromylchlorid und Harnstoff dargestellten Chromharnstoffverbindungen Hexaharnstoffchromsalze, $\{Cr[OC(NH_2)_2]_6\}X_3$, sind, und daß ihr chemisches Verhalten sie den Hexaaquochromsalzen, blauen Hydraten, an die Seite stellt.

E. Baud [4]) hat aus flüssigem Schwefelwasserstoff und Aluminiumchlorid bei —70° $AlCl_3 + SH_2$ erhalten; von —45° ab verliert dieses Additionsprodukt Schwefelwasserstoff und geht in die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbindung $2\,AlCl_3 + SH_2$ über. Additionsprodukte organischer Verbindungen an Aluminiumchlorid und -bromid sind von E. P. Kohler [5]) in größerer Anzahl dargestellt worden; sie enthalten 1 Mol. Äther oder Keton auf 1 Mol. des Aluminiumhalogenids, Anthrachinon dagegen addiert, entsprechend dem Gehalt von zwei Sauerstoffatomen, 2 Mol. Aluminiumbromid.

Auf die merkwürdigen Konstitutionsformeln, die der Verfasser diesen Verbindungen zuerteilt, sei hingewiesen.

Antimonpentachlorid lagert sich, wie A. Rosenheim und W. Löwenstamm [6]) gezeigt haben, an Säuren und Ester an; auf eine Karboxylgruppe kommt in den Additionsprodukten 1 Mol. Antimonchlorid. Auch Wolframchlorid gibt ähnliche Additionsprodukte.

Alkoholhaltiges Manganchlorid, $MnCl_2 . 3\,C_2H_5OH$, und Kobaltchlorid, $2\,CoCl_2 . 5\,C_2H_5OH$, sind von F. Bourion [7]) erhalten worden.

R. J. Meyer [8]) und M. Koss haben alkoholhaltige Chloride der seltenen Erden dargestellt und auch alkoholhaltige Doppelsalze gewonnen.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 26, 505. — [2]) Journ. anorg. Chem. 32, 72. — [3]) Ann. d. Chem. 322, 313. — [4]) Compt. rend. 134, 1429. — [5]) Amer. Chem. Journ. 27, 241. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1133. — [7]) Compt. rend. 134, 555. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2622.

Über die Konstitution der Polywolframate hat Th. M. Taylor[1]) die Ansicht ausgesprochen, daß allen Ammoniumwolframaten ein gemeinschaftlicher „Kern“ zu Grunde liege von der Zusammensetzung:



$(NH_4OH\ 2WO_3)$,

und der Verfasser sucht die bekannten Verbindungen auf diesen Grundtypus zurückzuführen. G. Wyrouboff[2]) hat Spekulationen über die Konstitution der Chromsalze veröffentlicht, die den Eindruck erwecken, daß der ganze Fortschritt, den die neuere Zeit in Bezug auf die Erkenntnis der Konstitution von Hydraten und dissoziierenden Verbindungen zu verzeichnen hat, an dem Verfasser spurlos vorübergegangen ist; anders kann man sich wohl kaum folgende Hauptsätze der betreffenden Publikation erklären: In den violetten Chromsalzen ist das Radikal $Cr_2(OH)_6$, in den grünen das Radikal $Cr_2(OH)_2(OH)_4$ enthalten. Auch auf die Recourasche Chromschwefelsäure hat Wyrouboff seine eigenartige Hypothese übertragen.

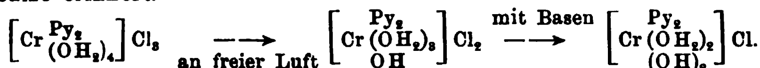
Den bisher behandelten Hydraten schließen sich konstitutionell eng die Metalliake an, die im Berichtsjahre von verschiedenen Forschern eingehend studiert wurden. Neue Beweise für die Zusammengehörigkeit dieser beiden Körperklassen bringen A. Werner und J. Klien[3]) und außerdem P. Pfeiffer[4]). Ersteren Forschern gelang es, als Übergangsglied zwischen dem Hexamminchromchlorid, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, und dem violetten Chromchloridhydrat, nach Werner $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, die Tetraquodiamminsalze $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]X_3$ aufzufinden, welche durchaus die ihrer systematischen Stellung zukommenden Eigenschaften besitzen.

Gemäß ihres relativ hohen Wassergehaltes schließen sie sich enger an die Chromsalzhydrate als an die reinen Metalliake an und zeigen Reaktionen, die bisher noch nicht bei den Chromiaken (und Kobaltiaken) beobachtet worden sind. So erhält man mit Basen, wie Ammoniak und Pyridin, in Wasser unlösliche, grau gefärbte basische Salze oder auch die freie Base selbst, welche alle durchaus den Chromhydroxyden gleichen, während im Gegensatze dazu die Hexamminchromsalze, $[Cr(NH_3)_6]X_3$, mit Basen überhaupt nicht reagieren und die Aquopentamminsalze, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\OH_2\end{matrix}\right]X_3$, in Wasser spielend mit roter Farbe lösliche, nur in ganz besonderen Fällen in festem Zustande zu fassende basische Salze geben. Erwähnt sei noch, daß die rotvioletten Tetraquodiamminsalze beim Auf-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 629. — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27, 666, 719. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 277. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 401.

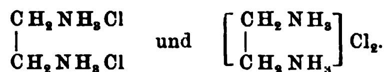
bewahren in geschlossenen Gefäßen allmählich 2 Mol. Wasser verlieren und in die grün gefärbten Diacidosalze, $\left[Cr \begin{matrix}(NH_3)_2 \\ (OH_2)_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right] Cl$, übergehen, ähnlich, wie sich graublaues Chromchloridhexahydrat durch Wasserverlust in grünes Tetrahydrat, $\left[Cr \begin{matrix}(OH_2)_4 \\ Cl_2\end{matrix}\right] Cl$ umwandelt.

Diesen Wernerschen Tetraquodiamminsalzen schließen sich die von P. Pfeiffer erhaltenen Tetraquodipyridinchromsalze, $\left[Cr \begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_4\end{matrix}\right] X_3$, in ihren Eigenschaften eng an. Sie besitzen ähnliche Farbe, zeigen dieselben Dissoziationsverhältnisse und geben ebenfalls mit Basen in Wasser unlösliche, grauviolette bis graugrün gefärbte, fein krystallinische, basische Salze, aus welchen die normalen Salze durch Säuren wieder regeneriert werden können. Eigenartig ist die Eigenschaft dieser Pyridinkörper, an freier Luft Salzsäure, bezw. Bromwasserstoffsäure abzugeben und so direkt basische Salze zu erzeugen, ein Verhalten, welches an das saurer Salze erinnert.



Das basische Sulfat der Reihe $\left[Cr \begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_3 \\ OH\end{matrix}\right] SO_4$ ist in sehr viel Wasser mit schwach grüner Farbe löslich und zeigt dann neutrale Reaktion. In sich anschließenden theoretischen Betrachtungen macht Verfasser auf die Analogie dieser basischen Salze mit den organischen ψ-Basen von Hantzsch aufmerksam und erörtert die Anwendung des Begriffes ψ-Salz auf die Chemie der Metalliake; ferner gibt er eine geringe Modifikation der Wernerschen Metalliakformeln an, welche den wesentlichen Inhalt derselben unverändert wiedergibt.

Die modifizierten Formeln stehen zu den Wernerschen etwa in demselben Verhältnis wie die folgenden beiden für salzsaures Äthylendiamin:

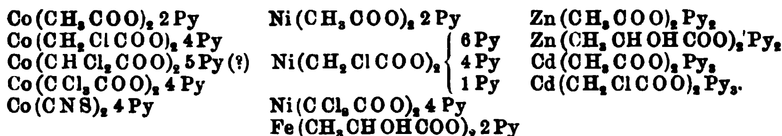


R. Kremann[1]) bestimmte, auf Anregung von Luther hin, die Wanderungsrichtung der komplexen Ionen verschiedener Kobaltiake unter dem Einfluß elektrischer Kräfte. Interessant ist vor allem, dass in $\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_2 \\ (NO_2)_4\end{matrix}\right] K$, entsprechend der Wernerschen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 87.

Formel, in der Tat ein Anion $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ vorhanden ist, was übrigens auch schon aus den chemischen Eigenschaften dieses Salzes hervorgeht.

Von Fr. Reitzenstein[1]) wurden zahlreiche Pyridinadditionen an Salze bivalenter Metalle mit organischen Säuren dargestellt, um den Einfluß des Stärkegrades der Säuren auf die Bindefähigkeit von Pyridin zu prüfen. Folgende Körper werden beschrieben:



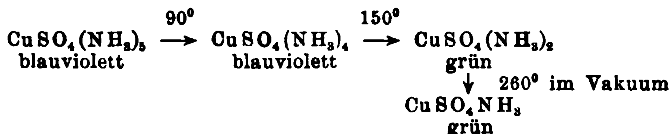
$Co(CH_3COO)_2\,2Py$	$Ni(CH_3COO)_2\,2Py$	$Zn(CH_3COO)_2Py_2$
$Co(CH_2ClCOO)_2\,4Py$	$Ni(CH_2ClCOO)_2 \begin{cases} 6Py \\ 4Py \\ 1Py \end{cases}$	$Zn(CH_3OHOHCOO)_2Py_2$
$Co(CHCl_2COO)_2\,5Py$ (?)		$Cd(CH_3COO)_2Py_2$
$Co(CCl_3COO)_2\,4Py$		$Cd(CH_2ClCOO)_2Py_2$.
$Co(CNS)_2\,4Py$	$Ni(CCl_3COO)_2\,4Py$	
	$Fe(CH_3CHOHCOO)_2\,2Py$	

Bouzat[2]) gibt eine Darstellungsmethode für $CuCl_2(NH_3)_6$ und stellt folgende Temperaturen fest für die Umwandlung in die niedrigeren Verbindungstypen:



$$CuCl_2(NH_3)_6 \xrightarrow{90^0} CuCl_2(NH_3)_4 \xrightarrow{140^0} CuCl_2(NH_3)_2;$$

Ähnliches gilt für die Kupfersulfatammoniake, von denen er ein Tetrahydrat neu darstellt:



$$\underset{\text{blauviolett}}{CuSO_4(NH_3)_5} \xrightarrow{90^0} \underset{\text{blauviolett}}{CuSO_4(NH_3)_4} \xrightarrow{150^0} \underset{\text{grün}}{CuSO_4(NH_3)_2}$$

$$\downarrow 260^0 \text{ im Vakuum}$$

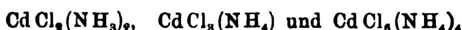
$$\underset{\text{grün}}{CuSO_4NH_3}$$

Mit Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinadditionen an Cupri- und Cuprorhodanid macht uns F. M. Litterscheid[3]) bekannt:



$Cu(CNS)_2\,Py_4$	$2\,CuCNS\;3\,Py$
$Cu(CNS)_2\,Py_2$	$CuCNSPy$
$Cu(CNS)_2\,(C_9H_7N)_2$	$CuCNS(C_9H_7N)_2$
	$CuCNSC_9H_7N$.

H. Großmann[4]) studierte die Einwirkung von Ammonsalzen auf Cadmiumhydroxyd und kommt zu folgenden Resultaten. Durch längeres Kochen einer wässerigen Chlorammoniumlösung mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd scheiden sich



$$CdCl_2(NH_3)_2,\quad CdCl_3(NH_4) \text{ und } CdCl_6(NH_4)_4$$

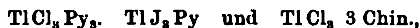
aus, letzteres Salz als Hauptprodukt; verwendet man eine Bromammonium- bezw. Jodammoniumlösung, so besteht der Niederschlag ganz analog aus $CdBr_2(NH_3)_2$, $CdBr_3(NH_4)\,{}^1/_2\,H_2O$ und $[CdBr_6](NH_4)$ bezw. CdJ_2NH_3 und $[CdJ_3]NH_4$.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 298. — [2]) Compt. rend. 135, 292. — [3]) Arch. d. Pharm. 240, 386, 74. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2665; Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 149.

In einer weiteren Arbeit beschreibt Verfasser die Verbindungen $Cd(CNS)_2NH_3$ und $Cd(CNS)_2(NH_3)_2$, außerdem verschiedene Doppelsalze des Cadmiumrhodanids.

C. Renz[1]) stellte folgende Pyridin- und Chinolinadditionsprodukte an Thallihalogenide dar:


$TlCl_3Py_3$. TlJ_3Py und $TlCl_3$ 3 Chin.,

von denen das erste schon von R. J. Meyer[2]) gewonnen wurde.

In betreff der Bildung von Wismuthalogenidadditionen mit Pyridin und Chinolin kommt C. Montemartini[3]) zur Ansicht, daß sich die von Hauser und Vanino angewandten Acetonlösungen hierzu besser eignen als seine eigenen ätherischen. Die von diesen Forschern beschriebene Verbindung $(BiCl_3)_2(C_5H_5N)_3$ konnte er nicht erhalten.

Um festzustellen, ob in den ammoniakalischen Lösungen von Alkalisalzen Metalliake vorhanden sind, bestimmten R. Abegg und H. Riesenfeld[4]) die Ammoniakdampftension derselben. Alle Natrium- und Kaliumsalze ergaben Erhöhung des Dampfdruckes, Lithiumchlorid dagegen umgekehrt eine ausgesprochene Erniedrigung. Aus der letzteren Tatsache schließen Verfasser auf die Existenz von Verbindungen $LiCl(NH_3)x$ in wässeriger Lösung, was mit der bekannten Tatsache gut übereinstimmt, daß die Lithiumsalze, abweichend von den sonstigen Alkalisalzen, auch in festem Zustande gut charakterisierte Aminadditionen geben.

G. Bodländer und R. Fittig[5]) konnten durch kombinierte Anwendung verschiedener physikalisch-chemischer Methoden, von denen namentlich Löslichkeitsbestimmungen gute Dienste leisteten, zeigen, daß in der ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber in der Hauptsache das Diammoniakadditionsprodukt $AgCl(NH_3)_2$ und dessen Ionen $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ vorhanden sind.

Als isolierte komplexe Radikale von Metallammoniaksalzen sind die in den letzten Jahren von H. Moissan und seiner Schule dargestellten Ammoniakadditionen an die Alkali- und Erdalkalimetalle aufzufassen. Im Berichtsjahre ist die Zahl derselben wiederum vermehrt worden, und zwar gelang es R. C. Mentrel[6]), ein Baryumammonium von der Formel $Ba(NH_3)_6$ durch Einwirkung von Ammoniak auf Baryum bei tiefen Temperaturen als ein in flüssigem Ammoniak wenig lösliches, dunkelblaues Öl zu gewinnen. Diese Verbindung ist bis -23^0 beständig, von -15^0 ab geht sie in Baryumamid, $Ba(NH_2)_2$, über, um so schneller, je höher die Temperatur ist.

c) Konstitution der Valenzverbindungen. H. Ley[7]) hat

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1110. — [2]) Ibid. 35, 1319. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 178. — [4]) Zeitschr. physik. f. Chem. 40, 84. — [5]) Ibid. 39, 597. — [6]) Compt. rend. 135, 740. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 694.

sich mit der Frage beschäftigt, ob ein konstitutioneller Unterschied zwischen den Silber- und den Alkalisalzen gewisser tautomerer Verbindungen bestehe. Ein Vergleich von Kalium- und Silberrhodanid hat nicht in diesem Sinne entschieden. Wenn Kalisalz und Silbersalz die in folgenden Formeln wiedergegebenen Konstitutionen besitzen würden:



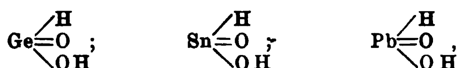
so hätte die Löslichkeit des Silberrhodanids durch Rhodankalium nicht beeinflußt werden können, und eine Kette:



hätte die elektromotorische Kraft Null geben müssen; im anderen Falle hätte, wegen der Verschiedenheit der Silberionenkonzentration, eine elektromotorische Kraft 0,055 Volt auftreten müssen. Das letztere wurde konstatiert, und es liegt deshalb kein Grund vor, eine verschiedene Konstitution der Salze anzunehmen. Ähnliches zeigte sich bei Nitriten und Saccharinsalzen.

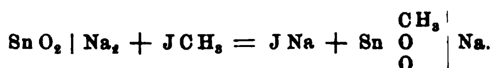
Durch eine Arbeit von G. Bodländer und O. Storbeck[1]) konnte festgestellt werden, daß die Cuproionen einatomig sind, was mit den von A. Werner festgestellten Molekulargrößen der Cuprosalze in organischen Lösungsmitteln (Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 19) übereinstimmt. A. Hantzsch[2]) hat die Ansicht geäußert, daß die meisten Modifikationen von Metallhydraten (löslich und unlöslich) nicht auf Isomerie und Polymerie, sondern auf physikalische Veränderung der Oberfläche, manchmal auch auf chemische Veränderung des Hydratzustandes, zurückzuführen sind.

Für die Natur der alkalischen Lösungen von Metallhydraten ergibt sich nach den Untersuchungen von A. Hantzsch[3]) folgendes Bild: $Zn(OH)_2$ und $Be(OH)_2$ verhalten sich als äußerst schwache Säuren, in der Hauptmenge sind dieselben in Alkalien kolloidal gelöst. Dagegen sind $Pb(OH)_2$ und $Sn(OH)_2$ und $Ge(OH)_2$ deutlich ausgesprochene Säuren, und es wird angenommen, daß in alkalischer Lösung für diese Hydroxyde folgende Formeln gelten:



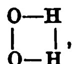
daß diese Hydroxyde somit anorganische Pseudosäuren sind. Eine Bestätigung hat diese Auffassung durch eine Arbeit von P. Pfeiffer[4]) gefunden, der gezeigt hat, daß sich bei der Einwirkung von Jodalkylen auf alkalische Lösungen von Zinnhyrdoxydul Alkylzinnsäuren, also Derivate des vierwertigen Zinns bilden:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 458. — [2]) Ibid. 30, 338. — [3]) Ibid. 30, 289. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3303.



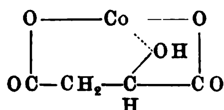
Von I. Rubenbauer[1]) ausgeführte Löslichkeitsbestimmungen von $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$ in Natronlauge haben gezeigt, daß die Löslichkeit stark von der Konzentration der Natronlauge abhängig ist.

Die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds schreibt Geoffrey Martin[2]) folgendermaßen:



mit zweiwertigem Wasserstoff, wodurch der Charakter desselben als reduzierter Sauerstoff, entgegen der Auffassung als oxydiertes Wasser, besser hervortreten soll. Zur Stütze seiner Ansicht führt er die Verbindungen Na_2H, K_2H, NbH, W_3H_2, CuH an, was den Referenten von sehr problematischem Wert erscheint.

O. T. Tower[3]) hat die molekularen Leitfähigkeiten einer Reihe von Tartraten untersucht; die Werte für Magnesium-, Baryum- und Mangansalz weichen nicht stärker voneinander ab, als bei verschiedenen Salzen derselben Säure zu erwarten ist. Die Leitfähigkeiten der Nickel- und Kobaltsalze sind dagegen so gering, daß der Verfasser schließt, sie seien polymerisiert. Bei den äpfelsauren Salzen gilt das gleiche, hingegen verhalten sich die bernsteinsauren normal. Den Referenten scheint viel wahrscheinlicher zu sein, daß die Hydroxylgruppen der Oxysäuren sich an einer intramolekularen Hydratbildung beteiligen und dadurch die Dissoziation verhindern, etwa nach folgender Formel:



d) Systematik der anorganischen Verbindungen. Gegen die von Abegg und Bodländer entwickelte Ansicht, daß zwischen Elektroaffinität und Löslichkeit eine Beziehung bestehe, hat I. Locke[4]) eine Reihe von Einwänden erhoben, auch verhält er sich ablehnend gegen die Verwendbarkeit der Elektroaffinität als Prinzip der chemischen Klassifikation.

e) Isomerieerscheinungen auf anorganischem Gebiete. Den früher von A. Werner und A. Gubser beschriebenen, als

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 331. — [2]) Chem. News 86, 50. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1012. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 58; Amer. Chem. Journ. 28, 403.

Hydratisomere bezeichneten, isomeren Chromchloriden $CrCl_3 +$ 6 aq. haben dieselben Forscher entsprechende Chrombromide angeschlossen [1]). Es bestehen zwei isomere Chrombromidhydrate der Formel $CrBr_3 +$ 6 aq., das eine ist blau, das andere grün gefärbt. Die beiden Formen zeigen dieselben Unterschiede wie die Chloride, denn aus den Lösungen des blauen Salzes wird in der Kälte sofort sämtliches Brom als Bromsilber gefällt, während aus denjenigen des grünen Salzes nur $^1/_3$ des Broms direkt fällbar ist. Das Isomerieverhältnis wird, unter Berücksichtigung der für die Hydrate geltenden Koordinationsformeln, folgendermaßen ausgedrückt:



Von der grünen Reihe konnte ein schwer lösliches Salz der Formel $\left[Cr\begin{matrix}Br_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$ + 2 aq dargestellt werden.

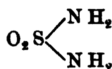
A. Hantzsch [2]) hat an den Cyanuraten des Quecksilbers Strukturisomerie nachweisen können, deren Verschiedenheit dieselbe ist, wie die zwischen Senfölen und Rhodanestern bestehende, d. h. in dem einen Fall ist das Quecksilber an Stickstoff, im anderen Fall an Sauerstoff gebunden.

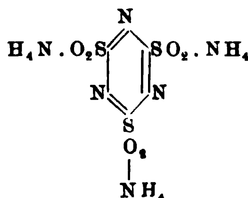
Das Sauerstoffsalz entsteht durch Einwirkung von Merkuriacetat oder -chlorid auf eine wässerige Lösung des Natriumcyanurats; das Stickstoffsalz bildet sich als wasserfreie Modifikation aus der wässerigen Lösung der freien Säure bei jeglicher Temperatur, als Dihydrat aus der Lösung des Alkalicyanurats bei 100°. Das Sauerstoffsalz wird durch Alkali zerlegt, das Stickstoffsalz nicht angegriffen. Diese Isomerie entspricht der bei den Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzen nachgewiesenen, wo in dem einen Falle die Rhodanreste durch Schwefel, im anderen durch Stickstoff an Kobalt gebunden sind, wie durch Oxydation mit Chlor nachgewiesen werden konnte.

Auf einen interessanten Polymeriefall sei noch hingewiesen. Durch eine Untersuchung von A. Hantzsch und A. Holl [3]) ist das Isomerieverhältnis zwischen Sulfamid und Sulfimidammonium klargelegt worden. Dieselben sind nicht Isomere im engeren Sinne, sondern polymer, weil dem Sulfimidammonium die trimolekulare Formel zukommt. Folgende Formeln geben hierüber Aufschluß:

---

[1]) Ann. d. Chem. 322, 337. — [2]) Berl. Ber. 35, 2717; Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 484—485. — [3]) Berl. Ber. 34, 34, 30.





E. Baud[1]) hat zwei isomere Aluminiumfluoride, $2\,Al\,Fl_3 + 7\,H_2O$, dargestellt; das erste, in Wasser wenig lösliche, scheidet sich ab, wenn eine Lösung von Aluminium in Fluorwasserstoff eingedampft wird, während das zweite, leichter lösliche, aus der konzentrirten neutralen Lösung durch Zusatz von Alkohol ausfällt.

Wagner[2]) hat gezeigt, daß isomere Silbercyanide bestehen; das eine entsteht durch Fällung von Kaliumsilbercyanid mit verdünnter Schwefelsäure, das andere durch Fällung mit Silbernitrat; sie sind verschieden löslich, und durch Molekulargewichtsbestimmung in Pyridinlösung erwies sich das erste als monomolekular, das zweite als dimolekular.

Spezielle Fortschritte in der Chemie der Elemente.

Über die Menge des in der Luft vorkommenden Wasserstoffs hat ein Meinungsaustausch zwischen A. Gautier, Raileigh und A. Leduc stattgefunden. Gautier[3]) hat festgestellt, daß in der Luft 0,00019 Vol. H enthalten sind, was von Lord Raileigh[4]) und A. Leduc[5]) angezweifelt wird, denen zufolge der Wasserstoffgehalt viel kleiner sein muß, etwa 1 Vol. H auf 30000 Vol. Luft.

Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Chlor haben I. W. Mellor und E. S. Russel[6]) gearbeitet. Das reine Chlor wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber, der reine Wasserstoff durch Einwirkung von Natrium auf Wasser gewonnen. Feucht sollen die Gasgemische schon bei 160° explodieren, trocken, selbst beim Erhitzen während 10 Minuten auf 270°, dagegen nicht; bei 250° vereinigen sich in 10 Minuten etwa 80 Proz. der trockenen Komponenten, aber ohne Explosion.

Über Diffusionsversuche von Wasserstoff durch Platin hat A. Winkelmann[7]) berichtet. Zur Darstellung von reinem Jod aus 0,07 Proz. KCl enthaltendem Jodkalium fällt Ladenburg[8]) mit Silbernitrat, digeriert 24 Stunden mit Ammoniak und reduziert

[1]) Compt. rend. 135, 1103. — [2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 942. — [3]) Compt. rend. 135, 1025. — [4]) Philos. Mag. [6] 3, 416. — [5]) Compt. rend. 135, 1332. — [6]) Proc. Chem. Soc. 18, 166. — [7]) Ann. d. Phys. 8, 388. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1256.

das erhaltene Jodsilber mit Zn + H_2SO_4; aus der Jodwasserstoffsäure wird das Jod durch salpetrige Säure abgeschieden und mit Wasserdampf destilliert.

Für die Darstellung von Sauerstoff wird von G. F. Jaubert[1]) die Einwirkung von Wasser auf Natriumsuperoxydwürfel, denen eine Spur eines Nickel- oder Kupfersalzes oder die berechnete Menge eines löslichen Permanganats oder Hypochlorits beigemischt ist, empfohlen; die Gemische können auch im Kippschen Apparat, der mit Wasser beschickt wird, Verwendung finden.

Mit den verschiedenen Reaktionen des Ozons haben sich Carl Arnold und C. Mentzel[2]) beschäftigt. Sie gelangen dazu, als einziges zuverlässiges Reagens Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan in methylalkoholischer Lösung zu empfehlen. Mit diesem Reagens getränkte Papierstreifen werden durch Ozon violett, durch NO_2 strohgelb, durch Brom und Chlor tiefblau gefärbt, während Wasserstoffsuperoxyd keine Färbung erzeugt. Bei Gegenwart von Säuren und Halogenen empfiehlt es sich, dem Reagens etwas Ammoniak oder Pyridin zuzugeben.

Alexander Smith und Willis B. Holmes[3]) haben aus der Erniedrigung des Schmelzpunktes von Schwefel, welche durch bestimmte Mengen gelösten amorphen Schwefels hervorgebracht wird, und aus der Schmelzwärme des Schwefels das Molekulargewicht des amorphen Schwefels zu S_3 bestimmt. Im ferneren haben sie den Einfluß bestimmter Stoffe und Gase auf die Menge des beim Erhitzen entstehenden amorphen Schwefels festgestellt; sie betrug bei Verwendung von Luft 34,5 Proz., von SO_2 36,5 Proz., von HCl 38,5 Proz., von Pyrophosphorsäure 37,3 Proz., von Stickstoff nur 4,7 Proz., von CO_2 4,5 Proz., von H_2S 0,8 Proz. und von Ammoniak 0 Proz.

Nach N. A. Orloff[4]) soll grüner Schwefel ein Gemenge von blauem und gelbem sein; ein Gemisch von Salicylaldehyd und Benzol löst fünfmal mehr von grünem Schwefel als von gelbem.

Mit Hilfe der elektrischen Heizung hat D. Berthelot[5]) den Siedepunkt von Selen zu 690° bestimmt.

Reines Tellur hat Gutbier[6]) aus Tellursäure und basischem Tellurnitrat dargestellt.

Für die Darstellung von Stickstoff empfiehlt G. von Knorre[7]) Erhitzen einer Lösung von 1 Tl. $NaNO_2$, 1 bis 2 Tln. $(NH_4)_2SO_4$ und 1 Tl. $K_2Cr_2O_7$. Der Stickstoff schmilzt nach K. F. Fischer und H. Alt[1]) bei —210,52° und siedet bei —196,176°.

[1]) Compt. rend. **134**, 778. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1324, 2902. — [3]) Ibid. **35**, 2992. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 52. — [5]) Compt. rend. **134**, 705. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 31. — [7]) Die chem. Industrie **25**, 531. — [8]) Ann. d. Physik [4] **9**, 1149.

R. Schenk[1]) hat nachgewiesen, daß in PBr_3-Lösung gelber Phosphor durch Polymerisation in roten übergeht und daß der roten Modifikation mindestens die Formel P_8 zukommen muß.

H. Erdmann und M. von Unruh[2]) haben die von Linck entdeckte, dem weißen Phosphor entsprechende gelbe Modifikation des Arsens näher untersucht. Sie konnten das gelbe Arsen nach der Methode von Linck, durch schnelle Abkühlung von Arsendampf, in einem praktisch konstruierten Apparate in größeren Mengen darstellen. Auch durch vorsichtige Reduktion von Arsensesquioxyd konnte es H. Erdmann erhalten. In Schwefelkohlenstofflösung kommt der gelben Modifikation die Formel As_4 zu.

Über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs liegen mehrere Arbeiten vor, so die von F. J. Fitzgerald[3]) über die Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit, welche die für diesen Prozeß wichtigen Bedingungen zusammenfaßt.

Über die Bildung von Diamanten liegt eine Mitteilung von R. von Hasslinger[4]) vor, die zeigt, daß diese Modifikation des Kohlenstoffs auch ohne die Mitwirkung hoher Drucke entstehen kann. Die hohe Schmelztemperatur wird durch das Thermitverfahren erreicht. Das Thermitverfahren hat H. Hoyermann[5]) auch auf den Moissanschen Prozeß angewandt. Eine merkwürdige Bildung von Diamanten haben Versuche von A. Ludwig ergeben[6]). In einer Wasserstoffatmosphäre von 1500 bis 2000 Atm. Druck wurde zwischen Kohlenspitzen ein elektrischer Lichtbogen erzeugt und dann Wasser von 2200 Atm. Druck zur Abkühlung darauf gepreßt. Es wurden kleine Körner erhalten mit den Eigenschaften der Diamanten. Moissan[7]) hat die Entflammungstemperatur der drei Kohlenstoffmodifikationen im Sauerstoffstrome bestimmt: Diamanten entzünden sich zwischen 800 bis 875°, Graphit zwischen 650 bis 700°, amorphe Kohle zwischen 300 bis 500°.

Über eine neue Bildungsweise des amorphen Siliciums haben H. Moissan und S. Smiles[8]) berichtet. Dasselbe entsteht, wenn kleine Induktionsfunken durch dampfförmiges Si_2H_6[9]) hindurchschlagen, in Form langer, wolliger Fäden von brauner Farbe. Es besitzt zum Unterschiede vom gewöhnlichen amorphen Silicium reduzierende Eigenschaften; dies zeigt sich z. B. an Lösungen von $KMnO_4$, $CuSO_4$, $HgCl_2$ und $AuCl_3$.

Auf dem Gebiete der metallischen Elemente sind verschiedene erfolgreiche Versuche zur Isolierung und Reindarstellung zu ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 351. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 437. — [3]) Journ. Frankl. 154, 321. — [4]) Monatshefte f. Chem. 23, 817. — [5]) Chem.-Ztg. 26, 481. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 273. — [7]) Compt. rend. 135, 921. — [8]) Ibid. 134, 1552. — [9]) Siehe w. u.

zeichnen. Es sei zunächst auf die interessanten Destillationsversuche von Metallen im Vakuum von G. W. A. Kahlbaum, K. Roth und Ph. Siedler[1]) hingewiesen. Folgende Metalle wurden destilliert: Cu, Ag, Au, Pb, Zn, Cd, Tl, Sb, Bi, und durch Bestimmung ihrer physikalischen Konstanten charakterisiert. Der Abscheidungsprozeß durch Elektrolyse geschmolzener Salze ist neuerdings zur Gewinnung von Calcium, Strontium, Cer und Neodym verwertet worden.

Wilh. Borchers und Lorenz Stockem[2]) erhielten das Calcium durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium mit kleiner Kathode und großer Anode bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Chlorcalciums, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Calciums als schwammige Masse.

O. Ruff und W. Plato[3]) elektrolysieren zur Darstellung im kleinen ein Gemisch von Chlorcalcium und Fluorcalcium bei 800°.

K. Arndt[4]) elektrolysierte ebenfalls geschmolzenes Chlorcalcium.

Nach O. Ruff und W. Plato schmilzt Calcium bei 780°.

W. Borchers und Lorenz Stockem[5]) haben durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorstrontium auch Strontium in weißen Kugeln erhalten, die weich wie Blei waren.

Cer und Neodym sind von Muthmann[6]) durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride, wobei für Neodym etwas Chlorbaryum zugesetzt wurde, dargestellt worden.

Cer ist eisengrau, lebhaft metallglänzend, läßt sich mit dem Messer schneiden, ist härter als Blei; D = 6,786. An der Luft verliert es nach einiger Zeit den Metallglanz, reines Wasser greift es an unter H-Entwickelung. Neodym ist härter als Cer und schmilzt höher, zersetzt kaltes Wasser wenig, heißes leicht, mit Brom reagiert es energisch, mit Jod beim Erhitzen.

H. Moissan[7]) hat im elektrischen Ofen, durch Reduktion des Pentoxyds, Tantal dargestellt, welches etwa 0,5 Proz. C. enthielt. Es ist härter als Glas und Bergkristall; im Knallgasgebläse oxydiert es sich, Chlor wirkt bei 150° ein, bei 250° unter Erglühen, Fluor bei gewöhnlicher Temperatur, Jod selbst bei 600° nicht. Eine Darstellung von ganz reinem Eisen durch elektrolytische Prozesse beschreibt A. Skrabal[8]); über das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure hat Th. Döring[9]) Mitteilung gemacht. Über die seltenen Erden und deren Trennungsmethoden liegen verschiedene Mitteilungen vor.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 177. — [2]) Zeitschr. f. Elektr. 8, 759. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3612. — [4]) Zeitschr. f. Elektr. 8, 861. — [5]) Ibid. 8, 759. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 320, 231. — [7]) Compt. rend. 134, 211. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3404. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 65.

Die Abscheidung von Cer aus den Gemischen seltener Erden in Form von basischem Acetat haben R. I. Meyer und M. Koss[1]) durchgeführt.

F. I. Metzger[2]) hat mitgeteilt, daß man Thor durch Fumarsäure unter bestimmten Bedingungen quantitativ fällen kann. Ferner sei noch auf folgende Abhandlungen über die Elemente der seltenen Erden hingewiesen: B. Dales und L. M. Dennis[3]), Mitteilung über die Chemie der seltenen Erden der Yttriumgruppe; R. Mare[4]), Über den Einfluß eines Cergehaltes im didym- und praseodymhaltigen Lanthan; R. Mare[4]), Zur Kenntnis des Terbiums; Joh. Schilling[5]), Das Vorkommen der Thorerde im Mineralreiche; A. Cleve[6]), Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums; G. P. Drossbach[7]), Beitrag zur Chemie der Monazitbestandteile.

Der Schmelzpunkt des Mangans liegt nach W. C. Heräus[8]) bei 1245°, die Bestimmung erfolgte im Wasserstoffstrome, weil sich Stickstoff bei 1210 bis 1220° mit Mangan unter Erglühen verbindet.

Otto Hehner[9]) stellte arsenfreies Zink durch Eintragen von Natrium in geschmolzenes Zink dar.

Nach Versuchen von W. W. Hartley[10]) wird die Brüchigkeit des Platins durch den Gehalt an Kohlenstoff und Phosphor bedingt.

Über die Zustandsänderungen des Aluminiums beim Erhitzen teilt Granger[11]) mit, daß bei 600° körnige Struktur eintritt; bei höherer Temperatur wird es breiig, so daß man es leicht zerschneiden und in kleinen Mengen im Mörser zerstoßen kann. Die Angreifbarkeit von Blei durch Wasser ist nach Frank Clowes[12]) nicht dem Gehalt an CO_2, sondern dem Sauerstoffgehalt zuzuschreiben.

Chemische Verbindungen.

A. Verbindungen erster Ordnung.

1. Wasserstoffverbindungen. Über die Halogenwasserstoffsäuren liegen folgende Beobachtungen vor:

Chlor- und Bromwasserstoff werden von Caroschem Reagens oxydiert, Fluorwasserstoff nicht, wie E. Wedekind[13]) bei seinen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 672. — [2]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 275. — [3]) Ibid. 24, 400. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2370, 2382. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 869. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 129. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2826. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 185. — [9]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 675. — [10]) Philos. Mag. [6], 4, 84. — [11]) Bull. Soc. Chim. Paris [3], 27, 789. — [12]) Chem. News 86, 168. — [13]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2267.

vergeblichen Versuchen, auf diese Weise Fluor darzustellen, gezeigt hat.

Salzsäure kann nach L. F. Thorne und E. H. Jeffers[1]) von Arsen befreit werden, wenn man dieselbe mit Kupfergaze kocht.

Äußerst interessant sind die Ergebnisse der Versuche von H. B. Baker[2]) über die Indifferenz eines trockenen Knallgasgemisches. Erhitzen bis auf 1000° bewirkte keine Vereinigung der beiden Komponenten; dagegen erfolgte bei Gegenwart der geringsten Spur Wasser Explosion.

W. Staedel[3]) hat Wasserstoffsuperoxyd in säulenförmigen, wasserhellen Kristallen erhalten; durch Platinmoor oder Braunstein wird es explosionsartig zersetzt.

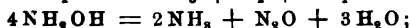
de Forcrand und Fonzes-Diacon[4]) haben die physikalischen Konstanten des durch Zersetzung von Aluminiumtellurid mit Wasser oder verdünnten Säuren entstehenden Tellurwasserstoffs bestimmt; sie teilen folgende Daten mit: Siedepunkt 0°, Schmelzpunkt — 48°, Dichte bei — 20° = 2,57, Mol.-Vol. 49,75; der Siedepunkt des Schwefelwasserstoffs[5]) liegt bei — 61°, der Schmelzpunkt bei — 86°.

Durch Versuche von A. de Hemptinne[6]) sind die günstigsten Bedingungen für die Entstehung von Ammoniak aus den Elementen unter dem Einfluß elektrischer Entladungen festgestellt worden.

S. Tanatar[7]) hat über die katalytische Zersetzung von Hydroxylamin und Hydrazin gearbeitet. Die erstere geht nach folgenden Gleichungen (Berthelot) vor sich:



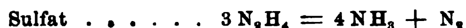
$$3\,NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$$



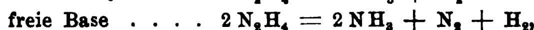
$$4\,NH_2OH = 2\,NH_3 + N_2O + 3\,H_2O;$$

letztere wird durch Platinschwamm so sehr beschleunigt, daß sie in erheblichem Betrage eintritt, während sie für gewöhnlich sehr zurücktritt.

Die Katalyse von Hydrazin[8]) in heißer wässeriger Lösung bei Gegenwart von Platin erfolgt nach den Gleichungen:



Sulfat . . . . . . $3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$



freie Base . . . . $2\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + N_2 + H_2$,

in Gegenwart von Natronlauge:



$$3\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + 2\,N_2 + 3\,H_2.$$

Eine Variation der Entstehung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und salpetriger Säure beschreibt Tanatar[9]), der eine angesäuerte Lösung von Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat durch Kaliumbichromat oxydiert.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 18, 118. — [2]) Ibid. 18, 40. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 642. — [4]) Comp. rend. 134, 1209. — [5]) Ibid. 134, 281. — [6]) Bull. Acad. Roy. Belg. 1902, p. 28. — [7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 475. — [8]) Ibid. 41, 37. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1810.

F. Bodroux[1]) stellt reinen Phosphorwasserstoff, PH_3, dar durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumphosphid.

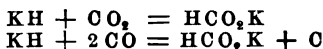
Auch die Darstellung von reinem Antimonwasserstoff ist nun gelungen; Alf. Stock und W. Dohl[2]) haben gefunden, daß das zweckmäßigste Ausgangsmaterial eine Legierung von $^1/_3$ Antimon und $^2/_3$ Magnesium ist, welche bei der Einwirkung stark gekühlter, luftfreier Salzsäure ein Gas liefert, dem, nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ und P_2O_5, mit Hilfe flüssiger Luft der Antimonwasserstoff durch Verdichtung entzogen wurde. Schmelzpunkt — 88°; Siedepunkt — 17°.

H. Moissan und S. Smiles[3]) haben einen neuen Siliciumwasserstoff entdeckt. Derselbe entsteht aus einem etwa der Formel $SiMg_2$ entsprechenden Gemisch von Magnesiumsiliciden durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure als flüssige Verbindung neben gasförmigen Produkten. Der flüssige neue Siliciumwasserstoff hat die Formel Si_2H_6, er siedet bei 52° und erstarrt bei — 138°, verbrennt an der Luft mit heller, weißer Flamme, ist noch bei 100° beständig und wirkt reduzierend auf verschiedene Metallsalze. Auch aus Lithiumsilicid Si_2Li_6 entsteht dieser Siliciumwasserstoff.

E. Vögelen[4]) hat nachweisen können, daß naszierender Wasserstoff Germaniumchlorid zu Germaniumwasserstoff reduziert, dem wahrscheinlich die Formel GeH_4 zukommt.

Von Metallen sind folgende Wasserstoffverbindungen in reinem Zustande dargestellt worden:

Natriumhydrid, NaH, durchsichtige, leicht zersetzliche Kristalle, von Moissan[5]); Kaliumhydrid, KH, weiße Masse, von H. Moissan[6]); Strontiumhydrid, SrH_2, weiße Masse von H. Gautier[7]) und von Guntz[8]). Als interessante Tatsache sei noch angeführt, daß aus Kalium- oder Natriumhydrid durch Einwirkung von CO_2 ameisensaures Kali, durch Einwirkung von CO, unter Abscheidung von Kohlenstoff, ebenfalls ameisensaures Kali[9]) gebildet wird, nach folgenden Gleichungen:



$$KH + CO_2 = HCO_2K$$
$$KH + 2CO = HCO_2K + C$$

2. Halogenide. Es sollen hier nur die Untersuchungen über die wasserfreien, anhydrischen Halogenide näher besprochen werden; die Hydrate derselben sind schon im speziellen Kapitel über Molekülverbindungen behandelt worden.

H. Moissan[10]) erhielt durch Überleiten von Fluor über

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris [3], 27, 568. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2270. — [3]) Compt. rend. 135, 1284, 1549; 134, 569. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 325. — [5]) Compt. rend. 134, 71. — [6]) Ibid. 134, 18. — [7]) Ibid. 134, 100, 1108. — [8]) Ibid. 134, 838. — [9]) Ibid. 134, 261. — [10]) Ibid. 135, 563.

trockenes Jod unter Wärmeentwickelung direkt das Pentafluorid, JF_5, welches schon früher von Gore durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid dargestellt worden war. Nach Moissan ist JF_5 eine farblose Flüssigkeit, die bei 8° zu einer kampferartigen Masse erstarrt, an der Luft raucht und auf die Atmungsorgane einen heftigen Reiz ausübt. Es läßt sich im Wasserstoffstrome destillieren. Interessant ist seine leichte Zersetzung durch Wasser in Jodsäure und Fluorwasserstoff, wodurch es in einen gewissen Gegensatz tritt zu dem früher von Moissan beschriebenen Schwefelhexafluorid, SF_6, einem Gas, welches sich sogar als beständig gegen KOH erweist.

Nach R. W. Emerson Mac Ivor[1]) ist S_2J_2 nicht als chemische Verbindung, sondern als eine Lösung bezw. Legierung von Schwefel und Jod anzusehen.

Interessant verläuft nach V. Lenher[2]) bei gewöhnlicher Temperatur bis 139° die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Tellur. Es entsteht dann nach der Gleichung:



$$Te + 2\,S_2Cl_2 = TeCl_4 + 4\,S$$

Tellurtetrachlorid, welches an trockener Luft beständige, weiße Nadeln darstellt, mithin bedeutend beständiger ist als das analoge Schwefeltetrachlorid, das nur bei tiefen Temperaturen oder in Additionsprodukten mit PCl_5 u. s. w. zu fassen ist. Mit Wasser wird es hydrolytisch in tellurige Säure und Salzsäure zerlegt; erhitzt man den Körper mit Tellur, so entsteht schwarzes Dichlorid.

Wohlcharakterisierte Jodide des Tellurs lassen sich, wie A. Gutbier und F. Flury[3]) gezeigt haben, nicht durch Zusammenschmelzen von Tellur und Jod gewinnen. Dagegen entsteht nach diesen Forschern das Tetrajodid glatt bei der Reduktion der Tellursäure mit Jodwasserstoff; durch Wasser wird es analog dem Tetrachlorid hydrolytisch gespalten.

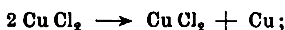
Bis jetzt war noch kein Arsenpentachlorid, entsprechend dem Phosphor- oder Antimonpentachlorid, bekannt; diese Lücke ist von C. Bakerville und H. H. Bennett[4]) ausgefüllt worden, welche das Pentachlorid durch Einleiten von Chlor in durch festes Kohlendioxyd gekühltes Arsentrichlorid in Form einer bei — 40° zu gelben Kristallen erstarrenden Flüssigkeit gewannen; bei — 30° entwickelt dieser Körper schon Chlor.

Die Existenz eines Antimonpentajodids, SbJ_5, wird von R. W. Emerson MacIvor[5]) stark angezweifelt; er hält das Produkt nach seinem Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel,

[1]) Chem. News 86, 5. — [2]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 188. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 108. — [4]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 1070. — [5]) Chem. News 86, 223.

wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, für ein inniges Gemenge von Antimonjodid und Jod.

Die bekannte Tatsache, daß Hg_2Cl_2 durch eine wässerige Lösung von Chloriden in Hg + $HgCl_2$ zersetzt wird, beruht nach F. W. Richards und E. H. Archibald[1]) auf der Bildung der komplexen Ionen ($HgCl_4$). Nach Untersuchungen von G. Bodländer und O. Storbeck[2]) wird Cuprochlorid durch Wasser teilweise zersetzt nach der Gleichung:



$$2\,CuCl_2 \longrightarrow CuCl_2 + Cu;$$

außerdem findet ein hydrolytischer Zerfall des Cuprochlorids statt.

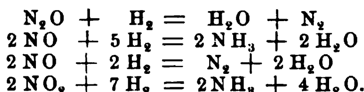
Weitere Versuche ergaben, daß Cuprokupfer in Lösungen, die für Cl-Ionen unter 0,5 normal sind, wesentlich in Form von ($CuCl_2$)-Ionen, in konzentrierteren Lösungen als ($CuCl_3$)-Ionen vorhanden ist.

Wasserfreies Kupferchlorid und Kupferbromid gewinnt man nach G. Viard[3]) leicht durch Fällen einer 10 proz. Lösung der betreffenden Salzhydrate mit konzentrierter Schwefelsäure.

V. Thomas[4]) erhielt aus dem Tetrahydrat des Thalliumchlorids, im Vakuum oder an trockener Luft unter normalem Druck das wasserfreie $TlCl_3$, welches hexagonale Blättchen bildet, die bei 25° schmelzen.

Zur Darstellung der wasserfreien Chloride der seltenen Erden empfiehlt C. Matignon[5]) allmähliches Erhitzen der Hydrate im Salzsäurestrome bis etwa 180°. Er stellte so $SmCl_3$ und $PrCl_3$ dar. Praseodymchlorid ist leicht löslich in Alkohol und Äther und gibt bei Rotglut eine grüne Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer kristallinischen grünen Masse erstarrt.

3. Oxyde. a) Metalloidoxyde. Beim Durchleiten von elektrischen Entladungen durch flüssige Luft beobachtete Demetrio Helbig[6]) die Abscheidung einer festen, flockigen, grünlichen Verbindung, die sich unter Entwickelung rötlicher Dämpfe leicht zersetzt, vielleicht liegt hier ein neues Oxyd des Stickstoffs vor. P. Sabatier und I. B. Senderens[7]) haben gezeigt, daß die Oxyde des Stickstoffs durch Wasserstoff, bei Gegenwart reduzierten Nickels, nach folgenden Gleichungen reduziert werden:



$$\begin{aligned} N_2O &+ H_2 = H_2O + N_2 \\ 2\,NO &+ 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O \\ 2\,NO &+ 2\,H_2 = N_2 + 2\,H_2O \\ 2\,NO_2 &+ 7\,H_2 = 2\,NH_3 + 4\,H_2O. \end{aligned}$$

Reduziertes Kupfer verhält sich oberhalb 180° wie Nickel.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 385. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1. — [3]) Compt. rend. 135, 168. — [4]) Ibid. 135, 1051. — [5]) Ibid. 134, 427, 1308. — [6]) Atti. R. Acc. dei Lincei Roma [5], 11, II, 57. — [7]) Compt. rend. 135, 278.

H. Erdmann[1]) hat, auf Grund der Entstehung von gelbem Arsen aus glasigem As_2O_3, Spekulationen problematischer Natur über die Konstitution des Arsensesquioxydes veröffentlicht.

Aus Versuchen von V. Anger[2]) ergibt sich, daß geschmolzenes Arsenpentoxyd nicht rein erhalten werden kann, es enthält stets mindestens 50 Proz. As_2O_3.

Über Phosphordioxyd, PO_2, sogenanntes Phosphortetraoxyd, hat C. A. West[3]) gearbeitet, er weist ihm auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Formel P_8O_{16} zu.

Über den Mechanismus der Addition von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen im Sonnenlicht liegen Versuche vor von G. Dyson und A. Harden[4]) vor.

b) Metalloxyde. Nach Versuchen von Moissan[5]) schmilzt und destilliert CaO im elektrischen Ofen, beim Erstarren kristallisiert es regulär, ist aber in dieser Form labil und zerfällt nach einiger Zeit in doppelbrechende Stücke. Über die Einwirkung von CaO auf C, Si, B, Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Pt bei hoher Temperatur macht der Verfasser interessante Angaben; die Produkte der Einwirkung auf die vier ersten Elemente sind: CaC_2, basische Silikate, CaB_6 und Borate, gut kristallisiertes $[Cr_2O_3(CaO)]_4$; Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan werden oxydiert; Platin schmilzt und kristallisiert in Nadeln.

A. Verneuil[6]) hat die Bedingungen für die künstliche Darstellung des Rubins näher festgestellt.

Versuche von C. Paal[7]) lassen darauf schließen, daß sich aus den Silber- und Quecksilbersalzen der Protalbin- oder Lysalbinsäure durch Alkali die Oxyde in kolloidaler Form abscheiden.

Durch Einwirkung von Cadmiumoxalat auf Cadmiumhydroxyd bei Gegenwart von Wasser sind von S. Tanatar und M. Levin[8]) zwei Suboxyde des Cadmiums, Cd_3O_2 und Cd_2O, erhalten worden.

Für die Ansicht, daß die beiden Modifikationen des Quecksilberoxydes chemisch nicht verschieden sind, sprechen neue Beobachtungen über die Löslichkeit derselben in Wasser und Baryt von K. Schick[9]).

Reines Bleisuboxyd ist aus Bleioxalat als grauschwarzes Pulver von R. W. Emerson Mac Ivor[10]) dargestellt worden.

C. Friedheim und M. K. Hoffmann[11]) trennen Molybdäntri- und -dioxyd durch Chlorwasserstoff, ersteres ist damit als Acichlorid

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 453. — [2]) Compt. rend. 134, 1059. — [3]) Proc. Chem. Soc. 18, 138; Journ. Chem. Soc. London 81, 923. — [4]) Proc. Chem. Soc. 18, 191. — [5]) Compt. rend. 134, 136. — [6]) Ibid. 135, 791. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2206, 2219. — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 495. — [9]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 155. — [10]) Chem. News 86, 192. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 791.

flüchtig. Durch Erhitzen von UO_2Br_2 entsteht ziegelrotes UO_2, wie Oechsner de Coninck[1]) nachgewiesen hat.

4. Sulfide, Selenide, Telluride. R. Boulouch[2]) kommt durch seine Untersuchungen zu folgenden interessanten Schlüssen über das Verhalten von Phosphor gegen Schwefel bei Temperaturen unter 100°.

a) Unter 100° entsteht keine einheitliche, gut definierte Verbindung von Phosphor und Schwefel.

b) Es existieren Mischkristalle von Phosphor und Schwefel, die reich an Schwefel und der oktaedrischen Modifikation des letzteren imorph sind; sie können im flüssigen Zustande leicht falsche Gleichgewichte bilden.

c) Es gibt Mischkristalle, die reich an Phosphor und der gelben Modifikation dieses Elementes isomorph sind. Sie können selbst bei sehr niedrigen Temperaturen infolge der Bildung falscher Gleichgewichte isoliert werden.

d) Es existiert ein eutektischer Punkt, wo die Mischkristalle eine wohldefinierte Verbindung vortäuschen.

Hiernach erinnert das Verhalten des System (P, S) an das mancher Legierungen, deren Komponenten ebenfalls häufig feste Lösungen miteinander bilden.

Zwischen Tellur und Schwefel[3]) scheinen nach A. Gutbier und F. Flury keine bestimmten Verbindungen zu existieren, wenigstens bilden sie sich nicht unter den von den Verfassern eingehaltenen Bedingungen. Aus wässerigen Lösungen der Tellursäure entsteht, wie auch andere Autoren gefunden haben, ein Niederschlag von der Zusammensetzung TeS_3, der aber als ein Gemenge von Te und S aufgefaßt werden muß, ebenso ist es mit dem schwarzen Niederschlag, der durch Einleiten von H_2S in eine siedende Lösung von TeO_2 in HCl sich bildet, von der Zusammensetzung TeS_2; mit CS_2 kann ihm im Soxhlet der Schwefel bis auf 1,18 Proz. entzogen werden (nach Becker, Liebigs Ann. **180**, 260 bis auf 3,69 Proz.). Die Versuche wurden von den Verfassern in der Absicht unternommen, ein dem Tellur etwa beigemengtes Element, welches bewirken würde, daß sein scheinbares Atomgewicht höher ist als das des Jods, aufzufinden, verliefen in dieser Hinsicht aber ergebnislos.

F. W. Küster und G. Dahmer[4]) konstatierten beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Lösung von As_2O_3 die quantitative Bildung von As_2S_3, das längere Zeit kolloidal gelöst bleibt. Es wurden kolloidale Lösungen gewonnen, die bis 2,3 g As_2S_3 in 100 ccm Wasser enthielten.

Vor einigen Jahren hatte Deninger (Journ. f. prakt. Chem.

[1]) Compt. rend. **135**, 900. — [2]) Ibid. **135**, 165. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 272. — [4]) Ibid. **33**, 105.

51, [2], 346) eine Verbindung CS beschrieben, welche er durch Erhitzen von Chloroform und Natriumsulfid oder Jodoform und Silbersulfid im Einschmelzrohr, sowie durch Einwirkung von Natrium auf Schwefelkohlenstoff und Anilin darstellte. E. I. Russell und N. Smith[1]) wiederholten diese Versuche, aber mit vollständig negativem Resultate, so daß die Existenz eines Kohlenstoffmonosulfids wieder sehr zweifelhaft geworden ist.

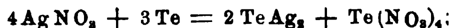
Über Metallsulfide liegen im Berichtsjahre keine wichtigeren chemischen Untersuchungen vor.

Über Selenide und Telluride ist folgendes zu sagen:

Von den bisher beschriebenen Phosphorseleniden P_4Se, P_2Se, P_2Se_3 und P_2Se_5 sind die beiden ersteren nach J. Meyer[2]) keine chemischen Verbindungen, sondern Lösungen von Selen in gelbem Phosphor. P_2Se_3, welches mit Metallseleniden nach Hahn Salze bildet und mit konzentrierter KOH Selenophosphite erzeugt (Muthmann und Clever), ist wahrscheinlich eine wirkliche Verbindung, trotzdem es sich bei der Destillation in P_4Se_3 und P_2Se_5 spaltet.

Nach V. Lenher[3]) ist es sehr zweifelhaft, ob die natürlichen Goldtelluride chemische Verbindungen sind, da ihr Verhalten gegen Schwefelchlorür und gegen Goldsalzlösungen identisch ist mit dem des reinen Tellur.

Ein Silbertellurid von der Formel Ag_2Te erhielten V. Lenher und R. D. Hall[4]) durch Einwirkung von Silbernitratlösungen auf Tellur nach der Gleichung:



$$4AgNO_3 + 3Te = 2TeAg_2 + Te(NO_3)_4;$$

es entspricht in jeder Beziehung dem durch Reduktion von Silbertellurat entstehenden Tellurid und dem natürlich vorkommenden Mineral; analog erhielten Verfasser mit Selen Silberselenid; beide Silberverbindungen wirken, wie auch freies Selen und Tellur, reduzierend auf Goldsalzlösungen, z. B.



$$3Te + 4AuCl_3 = 3TeCl_4 + 4Au.$$

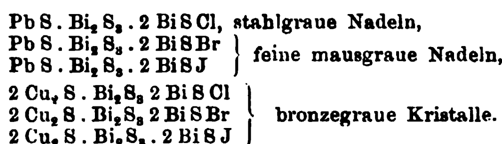
W. MacCay[5]) diskutiert vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäurelösungen und findet die Einwirkungsprodukte im Einklange mit dem Ostwaldschen Gesetz der Reaktionsstufen. Er nimmt neun verschiedene Vorgänge an, die aufeinander folgen. Zunächst bilden sich verschiedene Sulfoarsensäuren und schließlich Arsenpentasulfid.

Abegg[6]) schließt aus Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilbersulfid in Schwefelnatriumlösungen auf die Existenz der komplexen Ionen $[HgS_2]^{=}$.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 18, 197. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 258. — [3]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 355. — [4]) Ibid. 24, 918. — [5]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 661. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 688.

Von F. Ducatte[1]) werden durch Erhitzen von Metallhalogeniden mit Wismutsulfid im Kohlensäurestrom bis zum ruhigen Fluß einige komplexe Sulfosalze erhalten, die sich als Additionsprodukte von Bi_2S_3 und $BiSX$ an Metallsulfide auffassen lassen. Er gibt folgende Formeln an:



$PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot 2\,BiSCl$, stahlgraue Nadeln,

$PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot 2\,BiSBr$, $PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot 2\,BiSJ$ } feine mausgraue Nadeln,

$2\,Cu_2S \cdot Bi_2S_3\,2\,BiSCl$, $2\,Cu_2S \cdot Bi_2S_3\,2\,BiSBr$, $2\,Cu_2S \cdot Bi_2S_3 \cdot 2\,BiSJ$ } bronzegraue Kristalle.

5. Nitride, Arsenide und Antimonide. L. Moeser und W. Eidmann[2]) geben eine verbesserte Methode zur Darstellung von Bornitrid, BN, an. Sie leiten NH_4Cl-Dampf über ein stark erhitztes Gemisch von wasserfreiem Borax und Tricalciumphosphat, verfahren also im Prinzip nach Wöhlers Methode:



$$B_2O_3 + 2\,NH_3 = 2\,BN + 3\,H_2O.$$

Bornitrid, ein weißes, amorphes, unschmelzbares Pulver, gibt mit Wasser Ammoniak, mit NaF + konz. H_2SO_4 Borfluorid. As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3, CdO, nicht aber ZnO und Fe_2O_3, werden durch erhitztes Bornitrid zu Metall reduziert.

A. Joannis[3]) gelang es, die Natur der Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Borchlorid vollständig aufzuklären. Er leitete einen langsamen Wasserstoffstrom, der Borchlorid bei 0° passiert hatte, in flüssiges Ammoniak und fand, daß Borchlorid bei — 23° einen Körper der empirischen Formel $BCl_3 + 15\,NH_3$, bei 0° einen solchen von der Zusammensetzung $BCl_3 + 6\,NH_3$ bildet. Durch Messung der Dissoziationsspannung des ersteren Produktes, welche sich als identisch erwies mit der von $NH_4Cl(NH_3)_3 = \begin{matrix} H_3N \\ H_3N \\ H_3N \\ H_3N \end{matrix} \rangle HCl$, konnte er zeigen, daß dasselbe ein Gemisch von Boramid, $B(NH_2)_3$, mit drei Molekülen $NH_4Cl(NH_3)_3$ darstellt, während $BCl_3 + 6\,NH_3$ ein Gemisch von Boramid und Chlorammonium ist. Nur unter großen Verlusten kann das Boramid vom Chlorammonium durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak getrennt werden. Das Bessonsche Produkt $2\,BCl_3\,9\,NH_3$ ist nach Joannis ein Gemisch von Chlorammonium und Borimid:



$$B_2(NH)_3 + 6\,NH_4Cl.$$

Baryumammonium geht nach R. C. Mentzel[4]) bei —15° glatt

[1]) Compt. rend. 134, 1061, 1212. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 535. — [3]) Compt. rend. 135, 1106. — [4]) Ibid. 135, 740. Diss., Nancy 1902.

in Baryumamid, $Ba(NH_2)_2$, über, welches bei 280° schmilzt und bei 650° orangegelbes, festes Baryumnitrid, Ba_3N_2, gibt. Das Nitrid schmilzt im Vakuum gegen 1000° und verflüchtigt sich dann. Natriumamid, $NaNH_2$, und Lithiumamid, $LiNH_2$, bilden geschmolzen hellgrüne Flüssigkeiten, die bei 500 bezw. 430° unter Zersetzung ins Sieden geraten.

Eine in vielen Fällen anwendbare Methode zur Darstellung von Metallnitriden fand Guntz[1]) in der Einwirkung von Lithiumnitrid auf ein Metallchlorid. Er erhielt auf diese Weise:

Ferronitrid, Fe_3N_2, schwärzliches, in verdünntem HCl lösliches Pulver; Ferrinitrid, FeN, schwarzes Pulver; Chromnitrid, CrN.

P. C. Ray[2]) bringt neue Beiträge zur Chemie der Merkurammoniumsalze und versucht die verschiedenen Ansichten über die Konstitution des weißen Präzipitats miteinander in Einklang zu bringen, indem er letzterem Körper tautomeres Verhalten zuschreibt; doch scheint den Referenten die endgültige Lösung der Frage nach der Konstitution dieser Verbindung hierdurch kaum erreicht zu sein.

Über Phosphide liegen keine Arbeiten vor. P. Lebeau[3]) beschreibt die Arsenide der Erdalkalimetalle. Nach ihm erzielt man bei der Darstellung größerer Mengen von Calciumarsenid nach dem alten Verfahren, Reduktion des Calciumarseniats im elektrischen Ofen, immer noch die besten Resultate. Theoretisch interessante Bildungsweisen bestehen in der Einwirkung von flüssigem Arsenwasserstoff auf kristallisiertes Calcium, wobei sich zunächst das Additionsprodukt $Ca_3As_2 + x\,AsH_3$ bildet, und in der Reaktion von gasförmigem Arsenwasserstoff auf Calciumammonium, wobei primär die Verbindung $Ca_3As_2 + x\,NH_3 + y\,AsH_3$ entsteht. Strontium- und Baryumarsenid gleichen chemisch dem Calciumkörper, doch tritt Strontiumarsenid leichter in Reaktion als Calciumarsenid; am wirksamsten ist die Baryumverbindung.

Derselbe Verfasser[4]) gibt zwei verschiedene Darstellungsmethoden für Lithiumantimonid, Li_3Sb. Durch Einwirkung von Antimon auf die blaue Lösung von Lithium in Ammoniak entsteht es als graubraunes Pulver, welches mit Ammoniak die Doppelverbindung $Li_3Sb.NH_3$ gibt; ferner konnte er es als dunkelgraues Kristallpulver durch Elektrolyse eines Gemenges gleicher Gewichte von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid unter Anwendung einer Antimonkathode gewinnen.

6. Karbide, Silicide, Boride. Eine interessante Studie

---

[1]) Compt. rend. **135**, 730. — [2]) Proc. Chem. Soc. **18**, 85; Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 193, 197, 209. — [3]) Compt. rend. **134**, 231; Ann. Chim. Phys. [7], **25**, 470. — [4]) Compt. rend. **134**, 284.

über die physikalisch-chemischen Verhältnisse bei der Bildung von Calciumkarbid aus Calciumoxyd und Kohlenstoff liegt von V. Rothmund vor[1]). Er fand, daß der Umwandlungspunkt des Systems:

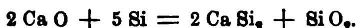


$$CaO + 3C \rightleftarrows CaC_2 + CO$$

bei einem Partialdruck des CO von $^1/_5$ Atm. bei 1620° liegt. Oberhalb dieses Punktes geht die Karbidbildung vollständig vor sich, unterhalb desselben wird das Karbid vollständig zersetzt. Durch Verminderung des Partialdruckes des Kohlenoxyds sinkt die Umwandlungstemperatur.

I. Sterba[2]) beschreibt das Additionsprodukt eines Metallkarbids an das Oxyd desselben Metalles, nämlich die Verbindung $CeC_2 . 2CeO_2$, rotbraune Tafeln; er erhielt dieselbe, als er ein bestimmtes Gemenge von Ceroxyd und Ruß durch einen Strom von 600 Amp. und 120 Volt eine Minute lang erhitzte.

Zahlreicher sind die Arbeiten über Silicide. Leicht darstellbar ist nach H. Moissan[3]) das Lithiumsilicid, Li_6Si_2, und zwar durch einfaches Erhitzen von Silicium mit überschüssigem Lithium im Vakuum auf dunkle Rotglut; man gewinnt so kleine, indigoblaue, hygroskopische Kristalle, die sich schon oberhalb 600° im Vakuum zersetzen und stark reduzierende Eigenschaften besitzen. Ein Calciumsilicid wurde von H. Moissan und W. Dilthey[4]) aus Calciumoxyd und Silicium im elektrischen Ofen gewonnen:



$$2CaO + 5Si = 2CaSi_2 + SiO_2.$$

$CaSi_2$ stellt graue, glänzende Kristalle dar, welche im Fluorgas Siliciumfluorid und Calciumfluorid geben und durch verdünnte Salzsäure unter Bildung von Silikonen (nicht Silikoacetylen!), durch Wasser sehr langsam unter Wasserstoffentwickelung zersetzt werden. H. Moissan und Holt[5]) gelang es auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erhitzen von 120 g V_2O_3 mit 14 g Si im elektrischen Ofen, das Vanadinsilicid V_2Si zu erhalten und zwar in Form silberweißer, metallglänzender, spröder Prismen; es ist viel weniger widerstandsfähig gegen Fluor, Chlor und Brom als das von denselben Forschern dargestellte Silicid VSi_2. Letzterer Körper besteht aus metallisch glänzenden Prismen, die nur in schmelzendem Silicium und schmelzendem Kupfersilicid löslich sind und namentlich von kalter, verdünnter Fluorwasserstoffsäure sofort angegriffen werden.

Ganz analog, durch Erhitzen von Ceroxyd mit fein pulverisiertem Silicium, gewann Sterba[6]) Cersilicid, $CeSi_2$, in Form stahlgrauer, sehr spröder Kriställchen.

---

[1]) Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen 1901, S. 224. — [2]) Compt. rend. 134, 1056. — [3]) Ibid. 134, 1083. — [4]) Ibid. 134, 503. — [5]) Ibid. 135, 78, 493. — [6]) Ibid. 135, 170.

P. Lebau[1]) gibt eine genauere Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften der schon früher von ihm erhaltenen Eisensilicide Fe_2Si, $FeSi$ und $FeSi_2$; außerdem konnte er die schon bekannten Kobaltsilicide Co_2Si und $CoSi$ um das Silicid $CoSi_2$ vermehren; letzteres besteht aus kleinen, dunkeln, bläulich reflektierenden Kristallen.

Über einige schon im vorigen Jahre dargestellte Boride, ZrB_4, CrB, WB_2, Mo_3B_4, machen S. A. Tucker und H. R. Moody[2]) weitere Angaben.

7. Legierungen. Wie die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, gibt es unter den Legierungen sowohl homogene, wie inhomogene Gebilde. Die ersteren können entweder einheitliche chemische Verbindungen sein, oder aber auch feste, bezw. flüssige Lösungen. Bei den inhomogenen Legierungen haben wir in den einfachsten Fällen eutektische Gemische, die den Kryohydraten entsprechen oder Gleichgewichtsgemische zwischen einer gesättigten festen Lösung und ihrem Bodenkörper. Entsprechend dieser großen Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Legierungen und den experimentellen Schwierigkeiten, welche sich einer exakten Untersuchung entgegenstellen, ist nur in wenigen Fällen die Natur derselben vollständig aufgeklärt. Zahlreiche in der Literatur aufgeführte Formeln von „Verbindungen" zwischen Metallen sind durchaus wertlos, da meist eine genauere physikalisch-chemische Untersuchung fehlt.

Im Berichtsjahre sind vor allem zwei wichtige Arbeiten, die eine von H. Fay und H. E. Ashlly[3]), die andere von H. Fay und C. B. Gillson[4]) herrührend, erschienen, welche einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der Natur der Antimon-Tellur- bezw. der Blei-Tellurlegierungen liefern. Nach Fay und Ashlly besitzt die Schmelzpunktskurve der Antimon-Tellurlegierungen bei 629° ein Maximum, welches einer chemischen Verbindung Sb_2Te_3 entspricht; bei 421° bildet diese Verbindung eine eutektische Mischung mit Tellur (Minimum der Schmelzpunktskurve). Nach Fay und Gillson wird der Erstarrungspunkt des reinen Bleies (322°) durch kleine Mengen Tellur erhöht. Das Maximum der Schmelzpunktskurve liegt bei 917° und entspricht der Verbindung $PbTe$; der Erstarrungspunkt sinkt dann wieder, bis bei 78,5 Proz. Te die eutektische Mischung von $PbTe$ mit Te sich bildet; die flüssige Legierung erstarrt dann als Ganzes. Bei weiterer Erhöhung des Tellurgehaltes steigt der Erstarrungspunkt an, bis bei 446° der des reinen Tellurs erreicht ist.

Ebenfalls durch Untersuchung der Schmelzpunktskurve suchte O. Boudouard[5]) Aufschluß über die Natur der Kupfer-Magnesium-

[1]) Ann. Chim. Phys. [7], 26, 5; Compt. rend. 135, 475. — [2]) Journ. Chem. Soc. 81, 14. — [3]) Am. Chem. Journ. 27, 95. — [4]) Ibid. 27, 81. — [5]) Compt. rend. 134, 1431.

legierungen zu gewinnen. Er beobachtete drei Maxima und vier Minima. Die Maxima bei 550°, 585°, 915° entsprechen den Verbindungen $CuMg_2$, $CuMg$, Cu_2Mg. Bis 70 Proz. Cu sind die Legierungen weiß, dann werden sie gelb.

E. S. Stepherd[1]) untersuchte Legierungen von Blei, Zinn und Wismut; Verbindungen zwischen diesen Elementen konnte er nicht beobachten; er betont namentlich die Unzulässigkeit der Methode, aus gefundenen Dichten auf chemische Verbindungen zu schließen, da die Dichte stark veränderlich ist.

A. Stavenhagen und E. Schuchard[2]) stellten eine größere Anzahl Legierungen der Schwermetalle nach dem Goldschmidtschen Thermitverfahren dar, H. Gautier[3]) Legierungen von Kadmium mit Baryum und Calcium durch Erhitzen von Kadmium mit Natrium und Baryumjodid, bezw. Calciumjodid auf Rotglut. Näher untersucht wurden sie bisher nicht.

Ferner sei noch auf die Arbeiten von O. Boudouard[4]) über Legierungen des Kadmiums und Magnesiums, W. Campbell und I. A. Mathews[5]) über solche des Aluminiums, Gutbier[6]) über Wismut-Tellurlegierungen und E. A. Lewis[7]) über Legierungen von Kupfer und Mangan aufmerksam gemacht.

B. Verbindungen höherer Ordnung.

1. Halogenosalze. Im Anschluß an eine vor einigen Jahren erschienene Abhandlung von A. Werner über die Chlorosalze, welche den Zweck verfolgte, die bekannten hierher gehörigen Verbindungen in das vom Verfasser aufgestellte System der Molekülverbindungen einzuordnen, gibt P. Peiffer[8]) eine ausführliche Übersicht über die Bromo- und Jodosalze. Die Arbeit enthält eine vergleichende Zusammenstellung sämtlicher Bromo- und Jododoppelsalze mit den dazugehörigen Literaturangaben. Außerdem werden unter Zuhilfenahme der Wernerschen Zusammenstellung der Chlorosalze Tabellen über die bisher bekannten Typen der Halogenosalze angegeben, aus denen sich vor allem die relative Einfachheit in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze ergibt, welche sich auf wenige Formen zurückführen lassen. Die von der Remsenschen wie auch der Wernerschen Theorie verlangte Analogie in den Aufbauverhältnissen und Eigenschaften der Halogenosalze und Sauerstoffsalze findet Verfasser allgemein bestätigt. Speziell die

---

[1]) The Journ. of Phys. Chim. 6, 519. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 909. — [3]) Compt. rend. 134, 1054. — [4]) Ibid. 134, 1431. — [5]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 253. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 331. — [7]) Soc. Chem. Ind. 21, 842. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 191.

Wernersche Theorie gestattet aber auch weiterhin, die Beziehungen zwischen Halogendoppelsalzen und Metalliaken, welche Körperklassen durch Übergangsreihen miteinander verbunden sind, klar darzulegen, und steht weiterhin diese Theorie auch in gutem Einklang mit den beobachteten Grenztypen der Halogenosalze; nur in äußerst wenigen Fällen kommen auf ein Zentralatom im komplexen Ion mehr als sechs Halogenatome, so daß man den meisten Metallen unbedenklich die Koordinationszahl 6 zuschreiben kann. Den schon von Werner aufgestellten und begründeten Satz, daß allgemein H-, Li- und Na-Salze einen höheren oder mindestens gleich großen Wassergehalt aufweisen, als die analogen K-, Rb- und Cs-Salze, findet Verfasser bei den Halogendoppelsalzen ohne Ausnahme bestätigt.

Für die schon von Wells auf Grund kristallographischer Beziehungen ausgesprochene Ansicht, daß die Perhalogenide der Metalle mit den Halogendoppelsalzen zu vergleichen sind, daß sie sich also von Halogenosäuren, wie $[JX_2]H$, $[JX_4]H$ u. s. w., ableiten lassen, bringen R. F. Weinland und F. Schlegelmilch[1]) neue experimentelle Belege. Sie stellen Salze der allgemeinen Formel $2\,JCl_3 . RCl_2 . 8\,H_2O$ dar, die sich am einfachsten auffassen lassen als Salze der Säure $(JCl_4)H$, von der bisher nur Alkali-, Ammonium- und Magnesiumsalze bekannt waren. Es werden Co-, Ni-, Mn-, Zn-, Be-, Mg-, Ca-, Sr-Verbindungen genauer untersucht.

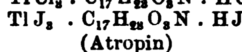
Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen kommt I. Meyer[2]) zur Ansicht, daß die Löslichkeit von Jod in Lösungen von Halogeniden der Erdalkalimetalle auf Bildung von Verbindungen der Form $\overset{II}{Me}X_4$ beruht. Er beschreibt außerdem die Salze CaJ_4, SrJ_4, BaJ_4, Kristalle mit grünem Metallglanz, von denen CaJ_4 stabiler ist als SrJ_4, letzteres stabiler als BaJ_4, so daß die Beständigkeitsverhältnisse umgekehrt liegen wie in der Alkalireihe. Ferner lassen sich durch Zusammenschmelzen der Komponenten MJ_6, MJ_8 und MJ_{10} gewinnen; mit Wasser zerfallen sie in MJ_4 und Jod.

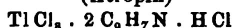
R. Abegg[3]) führt Löslichkeitsbestimmungen von $HgBr_2$ und HgJ_2 in KBr- bezw. KJ-Lösungen aus; aus den Resultaten wird auf die Existenz der komplexen Ionen $[HgBr_3]^-$ und $[HgJ_3]^-$ geschlossen; auch Merkurosalze sollen imstande sein, komplexe Ionen zu bilden. Zahlreiche Thalliumhalogenid-Additionsprodukte an Halogenide organischer Basen werden von C. Renz[4]) beschrieben. Folgende seien angeführt, um die verschiedenen Typen zu charakterisieren:

---

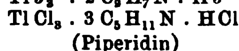
[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 134. — [2]) Ibid. 30, 113. — [3]) Journ. f. Elektr. 8, 688. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1110, 2768.

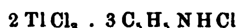

$TlCl_3 . C_{17}H_{23}O_3N . HCl$

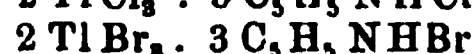

$TlJ_3 . C_{17}H_{23}O_3N . HJ$
(Atropin)

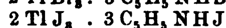

$TlCl_3 . 2C_9H_7N . HCl$


$TlJ_3 . 2C_9H_7N . HJ$


$TlCl_3 . 3C_5H_{11}N . HCl$
(Piperidin)


$2TlCl_3 . 3C_5H_5NHCl$


$2TlBr_3 . 3C_5H_5NHBr$


$2TlJ_3 . 3C_5H_5NHJ$

Erwähnt sei ferner eine Arbeit von I. A. Hayes[1]) über einige pyridinhaltige Doppelhalogenide.

K. Elbs[2]) gibt genaue Daten zur elektrolytischen Darstellung von Ammoniumplumbichlorid; er erhielt fast theoretische Ausbeuten, als er den elektrischen Strom auf zwei Anoden, die untere aus Kohle, die obere aus Blei bestehend, verteilte.

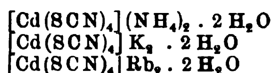
Den Übergang von Halogenosalzen zu Sauerstoffsalzen bilden die Additionsprodukte von Halogeniden an Oxyde. Zu erwähnen ist aus diesem Gebiete eine Arbeit von Th. Fischer und H. von Wartenberg[3]), welche aus Quecksilberoxyd und Quecksilberbromid die Oxybromide $4HgO . HgBr_2$ und $7HgO . HgBr_2$ je in zwei Modifikationen gewannen.

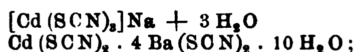
Im Anschluß an die Halogenosalze seien kurz die neueren Arbeiten über die in mancher Beziehung vergleichbaren Doppelcyanide und Doppelthiocyanide zusammengefaßt. Verschiedene Untersuchungen über Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure bieten nichts wesentlich Neues, es sei deshalb hier einfach auf die Originalarbeiten verwiesen[4]).

Th. Fischer und A. Cuntze[5]) beschreiben zahlreiche Schwermetallsalze (Cd, Zn, Bi) der Kobalticyanwasserstoffsäure, $[Co Cy_6]H_3$, fernerhin von den Kadmium- und Zinksalzen auch noch verschiedene Ammoniakadditionsprodukte, deren Konstitution wohl darauf hinauskommt, daß die NH_3-Moleküle an Kadmium und Zink gebunden sind.

H. Itzig[6]) studierte die Einwirkung von CyK auf CuCNS und erhielt außer den bekannten Doppelcyaniden $2CuCy . KCy . H_2O$ und CuCyKCy die komplexere Verbindung $CuCy . 2KCy . KCNS . {}^1/_2 H_2O$.

H. Großmann[7]) stellte folgende Kadmiumdoppelrhodanide dar:


$[Cd(SCN)_4](NH_4)_2 . 2H_2O$
$[Cd(SCN)_4]K_2 . 2H_2O$
$[Cd(SCN)_4]Rb_2 . 2H_2O$


$[Cd(SCN)_3]Na + 3H_2O$
$Cd(SCN)_2 . 4Ba(SCN)_2 . 10H_2O$;

---

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 360. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 512. — [3]) Chem.-Ztg. 26, 966. — [4]) E. H. Miller u. J. L. Danziger, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 823; A. E. Dickie, ibid. 24, 1023; E. H. Miller, ibid. 24, 226; Th. Fischer u. R. Benzian, Chem.-Ztg. 26, 49. — [5]) Chem.-Ztg. 26, 872. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 106. — [7]) Ibid. 35, 2945, 2665.

außerdem gelang es ihm, durch Einwirkung von Quecksilberbromid auf Alkalirhodanide die brom- und rhodanhaltigen Körper


$HgBr_2 . NH_4(SCN)$, $HgBr_2 2NH_4(SCN) + H_2O$, $HgBr_2 2K(SCN)$

zu isolieren. In einer umfangreichen Studie, die zum Teil gemeinschaftlich mit seinen Schülern durchgeführt und reich an experimentellem Material ist, kommt H. L. Wells[1]) zu dem Schluß, daß die Doppelsalze der Rhodanwasserstoffsäure in ihrer Zusammensetzung im allgemeinen den Doppelhaloidsalzen, den Halogenosalzen entsprechen, mit Ausnahme der Verbindungen $Pb(SCN)_8K_6$ und $Tl_4(SCN)_5Cs$, welche neue Typen darstellen. Wichtig ist ferner das Resultat, daß die alkalischen Erden leichter in komplexe negative Radikale eingehen, als bisher allgemein angenommen wurde. Weiterhin gelang es, Tripelthiocyanate von sieben verschiedenen Typen zu gewinnen, über deren Konstitution noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Folgende Salze werden beschrieben:

$Ca(SCN)_4Cs_2 . 3H_2O$	$Ca(SCN)_4Ag_2 . 2H_2O$	$Tl_4(SCN)_5Cs$	
$Sr(SCN)_4Cs_2 . 4H_2O$	$Sr(SCN)_4Ag_2 . 2H_2O$	$Ag(SCN)_2Cs$	$Ag(SCN)_2K$
$Mg(SCN)_4Cs_2 . 2H_2O$	$Ba(SCN)_4Ag_2 . 2H_2O$	$Ag(SCN)_3Cs_2$	$Ag(SCN)_3K_2$
$Zn(SCN)_4Cs_2 . 2H_2O$	$Zn(SCN)_4Ag_2$	$Ag(SCN)_4Cs_3$	$Ag(SCN)_4K_3$

$Pb(SCN)_3K$	$Hg(SCN)_3Cs$	$Fe(SCN)_6Cs_3 . 2H_2O$.
$Pb(SCN)_5Cs_3$	$Hg(SCN)_4Cs_2 . H_2O$	
$Pb(SCN)_8K_6 . 2H_2O$	$Mn(SCN)_6Cs_4$	

$Ba(SCN)_7Cs_3Ag_2$	$Ca(SCN)_6Cs_2Ag_2 . 2H_2O$	$Zn(SCN)_4CsAg . H_2O$
$Ba(SCN)_7Cs_3Cu_2$	$Mg(SCN)_6Cs_2Ag_2 . 2H_2O$	$Zn(SCN)_5Cs_2Ag$
$Sr(SCN)_7Cs_3Ag_2$	$Mn(SCN)_6Cs_2Ag_2 . 2H_2O$	$Zn_2(SCN)_8CsAg_3$
$Sr(SCN)_7Cs_3Cu_2$	$Ni(SCN)_6Cs_2Ag_2 . 2H_2O$	$Zn_2(SCN)_9CsAg_4$.
$Ba(SCN)_8K_4Ag_2 . H_2O$	$Ni(SCN)_6Cs_2Cu_2 . 2H_2O$	

2. Doppeloxyde, Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze. a) Halogengruppe. Über die Bildung und Beständigkeit von Hypochloriten liegen eine ganze Reihe von Arbeiten vor. C. Graebe[2]) hat gefunden, daß Natriumhypochloritlösungen, die auf zwei Atome Chlor nur 2 Mol. NaOH enthalten, schon nach einem Tage zum größten Teil in Natriumchlorat übergegangen sind. Durch höheren Gehalt an NaOH werden die Lösungen beständig; eine solche mit 3 Mol. NaOH war noch nach 23 Tagen intakt. Das Licht wirkt vermindernd auf den Gehalt an aktivem Chlor. Hypobromitlösungen sind noch unbeständiger als Hypochloritlösungen.

Die Chloratbildung bei der Elektrolyse von Hypochloriten erklären F. Förster und E. Müller[3]) auf Grund neuer Versuche in der Weise, daß die an der Anode entladenen Hypochloritionen mit Wasser reagieren:

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 28, 245. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2753. — [3]) Journ. f. Elektrochem. 8, 638.



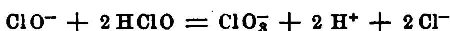
$$6\,ClO + 3\,H_2O = 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O$$

und daneben in geringem Betrage eine anodische Oxydation der Hypochloritionen erfolge:



$$ClO^- + 2\,O = ClO_3^-.$$

Die früher angenommene Bildung nach der Gleichung:



$$ClO^- + 2\,HClO = ClO_3^- + 2\,H^+ + 2\,Cl^-$$

wird aufgegeben.

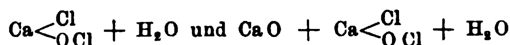
W. von Tiesenholt[1]) betrachtet die Reaktion von Chlor auf Kalk als umkehrbaren Prozeß:



$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows CaOCl_2 + CaCl_2 + H_2O,$$

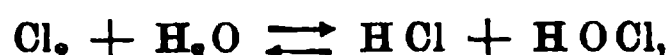
auf Grund der Ergebnisse von Versuchen über den Einfluß der einzelnen Substanzen auf den Verlauf des Vorganges.

Nach Hugo Ditz[2]) soll sich im Chlorkalk kein fertig gebildetes Chlorcalcium vorfinden, sondern das Chlor nur in Form der Verbindungen



$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H_2O \text{ und } CaO + Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H_2O$$

vorhanden sein. Über die Bildung des Chlorkalkes liegt eine vorzügliche Arbeit von F. Winteler[3]) vor, in welcher der Verfasser zu wichtigen Schlußfolgerungen gelangt. Danach wirkt Chlor nicht auf wasserfreies Kalkhydrat ein, sondern damit eine solche Einwirkung erfolge, muß Wasser zugegen sein. Daraus schließt der Verfasser, daß als primäre Einwirkung die Reaktion von Chlor auf Wasser zu betrachten sei:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl,$$

und daß infolgedessen die stark dissoziierte Salzsäure und die wenig dissoziierte unterchlorige Säure die auf das Kalkhydrat wirkenden Verbindungen seien. — Die Arbeit beschäftigt sich im weiteren mit den Störungen, die in den Bildungsreaktionen auftreten, bezw. auch beim fertigen Chlorkalk sich noch zeigen, wenn dem Chlor Kohlendioxyd beigemischt ist, wie dies beim elektrolytisch dargestellten der Fall ist. Es entsteht dann unterchlorige Säure, aus der sich rasch Chlorsäure bildet. Alle diese schädlichen Wirkungen können vermieden werden, wenn man den zu chlorierenden Kalk mit wenig Wasser anfeuchtet, und zwar muß die Wassermenge so bemessen sein, daß sich gewisse Gleichgewichtszustände herausbilden können.

Über die Zersetzung von Chloraten bei Gegenwart von Manganoxyden liegen zwei Mitteilungen vor. W. H. Lodeau[4]) hat nach-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 65, 512. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 749. — [3]) Ibid. 15, 773. — [4]) Journ. Chem. Soc. London 81, 1066.

gewiesen, daß die Chlormenge, welche den aus Kaliumchlorat bei Gegenwart von Manganoxyden entwickelten Sauerstoff begleitet, durch Verminderung des Druckes nicht zunimmt und anderseits, daß Mangandioxyd nicht nur die Zersetzung von Kaliumchlorat, sondern auch die anderer Chlorate erleichtert. Er nimmt infolgedessen die Bildung eines höheren Manganoxyds als Zwischenprodukt an.

H. I. van Wyk[1]) hat folgende Hydrate der Überchlorsäure darstellen können:



$HClO_4 + 2H_2O$	Smp. $-20{,}6^0$	$HClO_4 + 4H_2O$	Smp. -40^0
$HClO_4 + 3H_2O$	„ -47^0	$HClO_4 + 6H_2O$	„ -45^0.

A. B. Lamb[2]) hat versucht, durch Erhitzen des Hydrates H_5JO_6 das Anhydrid darzustellen, doch ohne Erfolg.

Die Darstellung einer wässerigen Lösung von unterjodiger Säure beschreibt R. L. Taylor[3]). Dieselbe erfolgte durch Schütteln von Jod und Quecksilberoxyd mit Wasser; falls der Versuch nicht mehr als eine Minute erforderte, konnten in der Lösung 44 bis 52 Proz. des angewandten Jods als unterjodige Säure und 5 bis 10 Proz. als Jodsäure nachgewiesen werden.

Alkaliperjodate bilden sich aus alkalischen Lösungen von Jodiden durch einen Überschuß von Hypochloriten, wie F. Roques und A. Gerngroß[4]) gezeigt haben.

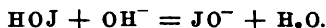
Nach Versuchen von A. Astruc und H. Murec[5]) reagiert Perjodsäurehydrat, $HJO_4 2OH_2$, nur in Gegenwart von Helianthin scharf als einbasische Säure, während Perchlorsäurehydrat, $HClO_4 + 2OH_2$, sich mit Helianthin, Phenolphtalein, Poirriers Blau, Lackmustinktur und Rosolsäure scharf titrieren läßt.

F. Förster und K. Gyr[6]) haben gezeigt, daß die von Schönbein gefundene Bildung von unterjodiger Säure nach der Gleichung:



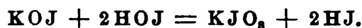
$$J_2 + OH^- = OHJ + J^-$$

zu einem Gleichgewicht führt. Nebenbei tritt noch folgende Reaktion auf:



$$HOJ + OH^- = JO^- + H_2O.$$

Unterjodige Säure ist wahrscheinlich noch schwächer als unterchlorige Säure. Gelöste Hypojodite gehen allmählich in Jodat über:



$$KOJ + 2HOJ = KJO_3 + 2HJ.$$

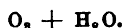
Je größer der Überschuß an Alkali ist, um so langsamer geht die Reaktion.

b) Sauerstoffgruppe. Ozon scheint die Fähigkeit zu haben, als säurebildendes Oxyd zu wirken; A. Baeyer und V. Villiger[7])

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 18, 136; Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 115. — [2]) Am. Chem. Journ. 27, 134. — [3]) Proc. Chem. Soc. 18, 72. — [4]) Journ. Pharm. Chim. [6], 16, 120. — [5]) Bull. Soc. Chim. Paris [3], 27, 929. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 1. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3038.

fanden, daß es durch 40 proz. Kalilauge aufgenommen wird. Die entstandene Verbindung ist vermutlich identisch mit Kaliumtetroxyd und das ihr zu grunde liegende Hydrotetroxyd, Ozonsäure genannt, als Hydrat des Ozons zu betrachten:



$$O_3 + H_2O.$$

A. Bach[1]) hat durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf stark gekühlte Kaliumtetroxydlösung wahrscheinlich eine Lösung des Hydrotetroxyds (Ozonsäure) erhalten.

Durch H. Moissan[2]) ist die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure bezw. der Hydrosulfite einwandfrei ermittelt und der Bernthsenschen Formel entsprechend festgestellt worden. Die Darstellung des Kaliumhydrosulfits gelang durch Einwirkung von Schwefeldioxyddampf auf Kaliumhydrid und erfolgte nach beistehender Gleichung:



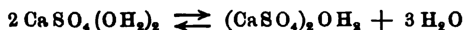
$$2KH + 2SO_2 = K_2S_2O_4 + H_2.$$

Zum Nachweis der Sulfite kann nach J. Fayes[3]) die rote Färbung dienen, welche sie in nitroprussidnatriumhaltiger Zinksulfatlösung erzeugen. Etwas Ferrocyankalium erhöht die Schärfe der Reaktion.

G. Keppeler[4]) hat sich mit der Frage beschäftigt, welche Eigenschaften einer Substanz zukommen müssen, wenn sie als Kontaktsubstanz bei der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff dienen soll, und kommt zum Schluß, daß bei der gleichen Temperatur die Substanz durch Schwefeldioxyd reduzierbar und ihr Reduktionsprodukt durch Sauerstoff zur ursprünglichen Verbindung oxydierbar sein müssen.

Zahlreiche neue Sulfate sind dargestellt worden, von denen die folgenden zur Charakteristik der betreffenden Elemente beitragen können: $Bi_2O_3SO_3$ von F. B. Allan[5]); $Nd(SO_4H)_3$, $(NdO)_2SO_4$, $Pr(SO_4H)_3$, $(PrO)_2SO_4$ von Matignon[6]); Tl_2SO_4, $TlHSO_4$, letzteres dimorph wie $KHSO_4$, von W. Stortenbeker[7]).

I. H. van 't Hoff[8]) hat seine Untersuchungen über den Gips, die er gemeinschaftlich mit Donnan, Armstrong, Hinrichsen und Weigert durchgeführt hat, zusammengefaßt. Nach verschiedenen Methoden ist der Umwandlungspunkt des Systems



$$2CaSO_4(OH_2)_2 \rightleftarrows (CaSO_4)_2OH_2 + 3H_2O$$

bei 107,2° gefunden worden. Salzlösungen statt Wasser erniedrigen diese Temperatur. Der von Le Chatelier gefundene Wert 128° ist auf eine Verzögerung der Umwandlung zurückzuführen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3424. — [2]) Compt. rend. 135, 647. — [3]) Ibid. 134, 1143. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 809. — [5]) Am. Chem. Journ. 27, 284. — [6]) Compt. rend. 134, 657. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 87. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 575.

Es stellte sich ferner merkwürdigerweise heraus, daß das System Gips-(lösl.) Anhydrit einen höheren Dampfdruck hat als Gips-Halbhydrat. Die Umwandlungstemperatur ist 95°.

Halbhydrat zerfällt freiwillig in Gips und Anhydrit; der Umwandlungspunkt von $(CaSO_4)_2H_2O \rightleftarrows 2CaSO_4 + H^2O$ liegt bei 47°.

Die Bildung des natürlichen Anhydrits, der ein stabiles Gebilde gegenüber dem löslichen ist, erfolgt unter 100°. Die Umwandlungstemperatur liegt etwa bei 30°.

Auch von P. Rohland[1]) liegt eine Mitteilung über Calciumsulfat vor, derselbe unterscheidet fünf Modifikationen desselben:

1. Dihydrat, 2. Anhydrit, 3. Hemihydrat (Stuckgips), 4. totgebrannter Gips, 5. hydraulische Modifikation.

F. R. Mallet[2]) hat eine Reihe isomorpher, wasserfreier Doppelsulfate der Formel $M''SO_4 + R'_2SO_4$ dargestellt, nämlich die folgenden:


$MgSO_4K_2SO_4$, $MgSO_4Rb_2SO_4$, $MnSO_4K_2SO_4$, $MnSO_4Rb_2SO_4$, $MnSO_4Tl_2SO_4$, $NiSO_4K_2SO_4$, $CoSO_4K_2SO_4$.

Er. Müller und O. Friedberger[3]) haben gefunden, daß man auch ohne Diaphragma bis 84 Proz. an überschwefelsauren Salzen erhält, wenn man eine neutrale Ammoniumsulfatlösung unter Zusatz von Kaliumbichromat mit einer anodischen Stromdichte von 0,48 Amp./qcm elektrolysiert und die Lösung durch zeitweiligen Zusatz von Schwefelsäure möglichst neutral hält.

Die Carosche Säure hat, wie H. E. Armstrong und T. M. Lowry[4]) gezeigt haben, nicht die von v. Baeyer und V. Villiger angenommene Zusammensetzung H_2SO_5, sondern entspricht der Formel $H_2S_2O_9$, denn bei Zersetzung einer neutralen Lösung des Kalksalzes der Säure entsteht auf 2 At. aktiven Sauerstoffs 1 Mol. freie Schwefelsäure:


$$CaS_2O_9 + H_2O = CaSO_4 + H_2SO_4 + 2O.$$

Die merkwürdige Einwirkung von Selensäure auf Gold ist von V. Lenher[5]) einer erneuten Untersuchung unterworfen worden. Blattgold wird durch mäßig konzentrierte, reine Selensäure nicht angegriffen, sehr konzentrierte löst es zu einer rötlichgelben Flüssigkeit, wobei SeO_2 entwickelt wird und $Au_2(SeO_4)_3$, kleine gelbe Kristalle, sich bilden. — Heiße Selensäure löst auch Kupfer und Silber.

A. Gutbier und F. Flury[6]) haben eine Untersuchung der Tellursäure begonnen und dabei auf die der Reindarstellung nachteiligen Produkte $Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$ und H_2SO_4 hingewiesen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 26, 804. — [2]) Journ. Chem. Soc. London 81, 1546; Proc. Chem. Soc. 18, 198. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 230. — [4]) Chem. News 85, 193. — [5]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 354. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 96.

Reine Tellursäure ist vollkommen farblos; die von Berzelius erwähnte Verbindung H_2TeO_4 konnte nicht erhalten werden, beim Trocknen wurde zum Schluß TeO_3 gewonnen.

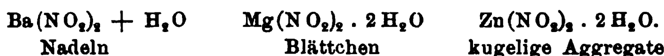
Phenylhydrazin reduziert Selen- und Telluroxyde vollkommen, wie A. Gutbier[1]) gezeigt hat.

Von der Tellursäure hat derselbe[2]) eine Reihe von Salzen dargestellt, vom Kaliumtellurat die beiden verschiedenen Hydrate:



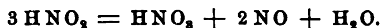
$$K_2TeO_4 \cdot 5\,H_2O; \qquad K_2TeO_4 \cdot 2\,H_2O.$$

c) Stickstoffgruppe. I. Matuschek[3]) hat einige Nitrite durch doppelten Umsatz mit Natriumnitrit dargestellt; er beschreibt die folgenden:



$Ba(NO_2)_2 + H_2O$	$Mg(NO_2)_2 \cdot 2\,H_2O$	$Zn(NO_2)_2 \cdot 2\,H_2O.$
Nadeln	Blättchen	kugelige Aggregate

Bei der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Salzen, welche die Menge der Wasserstoffionen oder der freien salpetrigen Säure nicht verändern, kaum beeinflußt. Neben der normalen Zersetzung tritt stets in geringem Betrage folgende Reaktion auf:



$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Dies ergibt sich aus den Versuchen von A. A. Blanchard[4]).

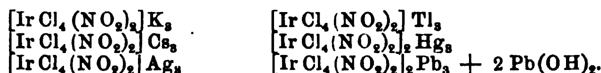
Die Doppelnitrite des Iridiums sind von E. Leidié[5]) untersucht worden, wobei die Abscheidung des Iridiums in Form dieser Verbindungen Berücksichtigung fand. Er beschreibt auch folgende Salze:



$$[Ir(NO_2)_6]K_3 \quad \text{und} \quad [Ir(NO_2)_6]Na_3,$$

die dem bekannten Kaliumkobaltnitrit entsprechen.

A. Miolati und C. Gialdini[6]) haben folgende Chloronitritosalze der allgemeinen Formel $\left[Ir\begin{matrix}Cl_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]Me_3$ dargestellt:



$$\begin{array}{ll} [IrCl_4(NO_2)_2]K_3 & [IrCl_4(NO_2)_2]Tl_3 \\ [IrCl_4(NO_2)_2]Cs_3 & [IrCl_4(NO_2)_2]_2Hg_3 \\ [IrCl_4(NO_2)_2]Ag_3 & [IrCl_4(NO_2)_2]_2Pb_3 + 2\,Pb(OH)_2. \end{array}$$

Vom Quecksilber hat V. Kohlschütter[7]) folgende Doppelnitrite beschrieben:



$$[Hg(NO_2)_5]K_3 + H_2O \quad \text{und} \quad [Hg(NO_2)_4]Na_2.$$

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Na_3AsO_4 bilden sich nach G. Petrenko[8]) Kristalle der Verbindung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 257. — [2]) Ibid. 31, 340. — [3]) Chem. Ind. 25, 207. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 681. — [5]) Ann. Chim. Phys. 26, 479; Compt. rend. 134, 1582. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5], 11, II, 151. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 483. — [8]) Journ russ. phys.-chem. Ges. 34, 391.

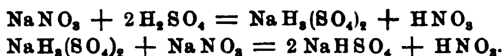
$Na_9As_3O_{17} + 21\,H_2O$, deren Formel der Verfasser folgendermaßen auflöst:



$$(NaO_2)_2(NaO)AsO + (NaO_2)(NaO)_2AsO + 21\,H_2O.$$

Durch geeignete Versuchsanordnung kann, wie J. Tafel[1]) gezeigt hat, Salpetersäure durch Elektrolyse ohne Bildung von Ammoniak fast quantitativ in Hydroxylaminsalz übergeführt werden, und die gewonnenen Resultate lassen erkennen, daß die elektrolytische Reduktion sowohl quantitativ als qualitativ von der rein chemischen Reduktionswirkung der betreffenden Reagentien verschieden sein kann.

Die Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure erfolgt nach C. W. Volmy[2]) in zwei durch folgende Gleichungen ausgedrückten Phasen:



$$NaNO_3 + 2\,H_2SO_4 = NaH_3(SO_4)_2 + HNO_3$$
$$NaH_3(SO_4)_2 + NaNO_3 = 2\,NaHSO_4 + HNO_3.$$

H. Erdmann[3]) hat verschiedene Hydrate der Salpetersäure dargestellt:



$$(HNO_3)_2\,3H_2O \quad F = -39^0; \qquad HNO_3 . H_2O \quad F = -35^0;$$
$$2\,HNO_3 . H_2O \quad F = -42^0.$$

Die strukturelle Entwickelung dieser Hydrate zu achtbasischer Salpetersäure u. s. w. entbehrt vorderhand jeglicher experimentellen Grundlage; diese Hydrate sind vielmehr den zahlreich bekannten Hydraten der Wasserstoffverbindungen an die Seite zu stellen.

Die Reaktion zwischen Merkurisalzen und phosphoriger Säure ist nach C. Montemartini und U. Egidi[4]) eine solche dritter Ordnung und wird von schwer bestimmbaren Faktoren in hohem Grade beeinflußt. Sie entspricht der Gleichung:



$$2\,HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + H_3PO_4.$$

Entsprechend der Bildung von Bleibisulfat hat F. Fischer[5]) an Bleianoden die Entstehung von Bleibiphosphat bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen von Phosphorsäure konstatiert.

H. Girau[6]) hat die bis jetzt nur sirupförmig bekannte Pyrophosphorsäure in weißen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 61° erhalten.

Der Übergang von Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure ist nach C. Montemartini und U. Egidi[7]) eine Reaktion erster Ordnung.



$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2747. — [2]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 222. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 431. — [4]) Gazz. chim. ital. 32, 182. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 398. — [6]) Compt. rend. 135, 961. — [7]) Gazz. chim. ital. 32, I, 381.

Metaphosphorsäure hydratisiert sich langsamer als Pyrophosphorsäure; die Salze sind viel beständiger.

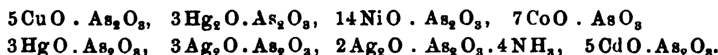
Ph. Barbier[1]) hat das Gmelinsche violette Manganimetaphosphat als Manganiphosphat, $Mn_2(P_2O_6)_3$, erkannt und ein Ammoniummanganidipyrophosphat der Formel $P_4O_{14}Mn_2(NH_4)_2$ darstellen können.

H. Girau[2]) hat ein saures Mononatriumorthophosphat der Formel $P_2O_8NaH_5$ dargestellt.

Wenn Wasserstoffsuperoxyd auf Na_3PO_4 einwirkt, so erhält man nach G. Petrenko[3]) $OP\begin{matrix}ONa\\(O_2Na)_2\end{matrix} + 6^1/_2 H_2O$; im Wasser lösen sich die Kristalle unter Bildung von freiem H_2O_2, welches mit Äther extrahiert werden kann; ähnliche Verhältnisse zeigt Ammoniumphosphat.

Beim Erhitzen von Salzsäure mit Arsensäure tritt keine Einwirkung ein, wenn nicht durch organische Substanzen eine Reduktion der Arsensäure verursacht wird; schon der Staub der Luft genügt, um solche Reduktionserscheinungen hervorzurufen; Otto Hehner[4]) glaubt deshalb, daß es kaum möglich sein wird, bei der Destillation von arsenhaltiger Salzsäure mit oxydierenden Mitteln ein vollkommen arsenfreies Destillat zu erhalten.

Durch Einwirkung von orthoarsenigsaurem Natrium auf die Lösungen von Metallsalzen hat C. Ruchard[5]) folgende Salze dargestellt:



$5CuO.As_2O_3$, $3Hg_2O.As_2O_3$, $14NiO.As_2O_3$, $7CoO.AsO_3$
$3HgO.As_2O_3$, $3Ag_2O.As_2O_3$, $2Ag_2O.As_2O_3.4NH_3$, $5CdO.As_2O_3$.

Das beim Einleiten von Arsenwasserstoff in Silbernitrat entstehende kanariengelbe Präzipitat hat nach I. A. Wanklyn[6]) die Zusammensetzung Ag_3AsO_3, ist also nichts anderes als Silberarsenit.

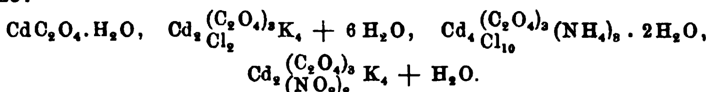
d) Kohlenstoffgruppe. Eine eigentümliche Gruppe von Salzen möge, trotzdem sich die Salze von organischen Säuren ableiten, hier noch Erwähnung finden; es sind Berylliumsalze der allgemeinen Formel Be_4OAc_6, in denen Ac eine niedrige Fettsäure bedeutet. Diese merkwürdigen Salze können durch Destillation im Vakuum gereinigt werden, sie wurden von H. Lacombe[7]) beschrieben.

Über die Fähigkeit der Oxalsäure, mit zahlreichen Metallen komplexe negative Ionen, bezw. doppelsalzartige Verbindungen zu bilden, liegen eine ganze Reihe von Arbeiten vor.

---

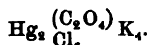
[1]) Compt. rend. 135, 1109. — [2]) Ibid. 134, 711. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 204. — [4]) The Analyst 27, 268. — [5]) Chem.-Ztg. 26, 1141. — [6]) Chem. News 85, 181. — [7]) Compt. rend. 134, 772.

V. Kohlschütter[1]) beschreibt vom Kadmium folgende Oxalosalze:



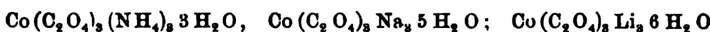
$$CdC_2O_4 . H_2O,\quad Cd_2{}^{(C_2O_4)_3}_{Cl_2}K_4 + 6\,H_2O,\quad Cd_4{}^{(C_2O_4)_3}_{Cl_{10}}(NH_4)_8 . 2\,H_2O,$$
$$Cd_2{}^{(C_2O_4)_3}_{(NO_2)_2}K_4 + H_2O.$$

Vom Quecksilber hat er das folgende dargestellt:



$$Hg_2{}^{(C_2O_4)}_{Cl_6}K_4.$$

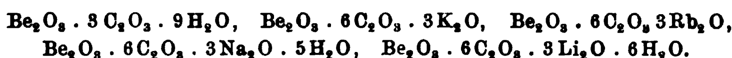
Copaux[2]) hat die Alkalikobaltoxalate durch Oxydation einer Lösung von Kobaltoxalat und Alkalioxalat mit Bleisuperoxyd dargestellt. Auf diesem Wege sind erhalten worden:



$$Co(C_2O_4)_3(NH_4)_3\,3\,H_2O,\quad Co(C_2O_4)_3Na_3\,5\,H_2O;\quad Co(C_2O_4)_3Li_3\,6\,H_2O$$

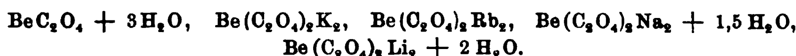
und einige Doppelsalze.

Von G. Wyrouboff[3]) sind Oxalatoberylliumsalze gewonnen worden, denen er folgende Formeln zuerteilt:



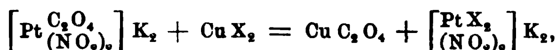
$$Be_2O_3 . 3\,C_2O_3 . 9\,H_2O,\quad Be_2O_3 . 6\,C_2O_3 . 3\,K_2O,\quad Be_2O_3 . 6\,C_2O_3\,3\,Rb_2O,$$
$$Be_2O_3 . 6\,C_2O_3 . 3\,Na_2O . 5\,H_2O,\quad Be_2O_3 . 6\,C_2O_3 . 3\,Li_2O . 6\,H_2O.$$

Diese Formeln müssen natürlich auf zweiwertiges Beryllium umgeformt werden und erhalten dann die Form:



$$BeC_2O_4 + 3\,H_2O,\quad Be(C_2O_4)_2K_2,\quad Be(C_2O_4)_2Rb_2,\quad Be(C_2O_4)_2Na_2 + 1{,}5\,H_2O,$$
$$Be(C_2O_4)_2Li_2 + 2\,H_2O.$$

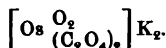
Über die Reaktionsverhältnisse von Kaliumplatonitritoxalat hat M. Vèzes[4]) eingehende Angaben mitgeteilt; bei Einwirkung von Chlor entsteht Kaliumchloroplatinat, mit Salzsäure ebenfalls; Jodwasserstoff läßt Platinjodid entstehen und mit Ammoniak bildet sich Platosamminnitrit, Kupfersalze wirken in folgender Weise ein:



$$\left[Pt{}^{C_2O_4}_{(NO_2)_2}\right]K_2 + CuX_2 = CuC_2O_4 + \left[{}^{PtX_2}_{(NO_2)_2}\right]K_2,$$

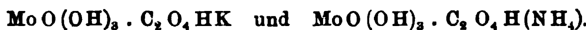
letztere Verbindung ist auf diesem Wege leicht darzustellen.

Vom Osmium haben M. Vèzes und L. Wintrebert[5]) ein Kaliumosmyloxalat dargestellt:



$$\left[Os{}^{O_2}_{(C_2O_4)_2}\right]K_2.$$

Von Bailhache[6]) sind Oxalomolybdite beschrieben worden; zur Darstellung diente $Mo_2O_5 . 2SO_3$, welches mit Oxalsäure erhitzt wurde; er hat folgende, gelbgefärbte Salze erhalten:



$$MoO(OH)_3 . C_2O_4HK \quad \text{und} \quad MoO(OH)_3 . C_2O_4H(NH_4).$$

---

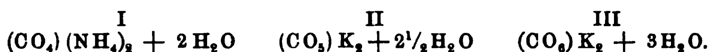
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 483. — [2]) Compt. rend. 134, 1214. — [3]) Bull. soc. franç. Minéral. 25, 71. — [4]) Bull. soc. chim. Paris [3], 27, 930. — [5]) Ibid. [3], 27, 569. — [6]) Compt. rend. 135, 862.

Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Niobate hat F. Russ[1]) Nioboxalate erhalten, sie entsprechen der Formel $Nb_2O_5 . 6 C_2O_3 3 K_2O . 4 H_2O$, was sich auflösen läßt zu $O Nb (C_2O_4K)_3 + 2 H_2O$. Außerdem wurde eine freie Säure $Nb_2O_5 . C_2O_3 . 4 H_2O$ dargestellt.

N. Orlow[2]) hat folgende Oxalatoverbindungen des Urans beschrieben:

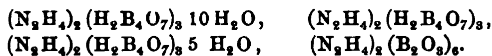

$U(C_2O_4)_2 6 H_2O$, $2 U(C_2O_4)_2 . K_2C_2O_4 8^1/_2 H_2O$, $U(C_2O_4)_2 2 K_2C_2O_4 6 H_2O$.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Karbonate hat P. Kasanezky[3]) aus Ammonkarbonat überkohlensaures Ammon I, aus Kaliumkarbonat zwei Verbindungen, II und III, erhalten:

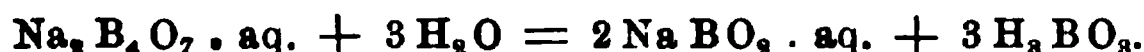

I $(CO_4)(NH_4)_2 + 2 H_2O$ II $(CO_5)K_2 + 2^1/_2 H_2O$ III $(CO_6)K_2 + 3 H_2O$.

W. Wahl[4]) hat ein Baryumsilikat der Formel $Ba H_2 SiO_4 + 5 H_2O$ beschrieben.

e) Borgruppe. Aus $B_2O_3 . 2 KF$ hat G. Petrenko[5]) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, $B_2F_2O_5K_2 + 1^1/_2 H_2O$ dargestellt. Von A. Dschawachow[6]) sind Hydrazinborate beschrieben worden, nämlich die folgenden:


$(N_2H_4)_2 (H_2B_4O_7)_3 10 H_2O$, $(N_2H_4)_2 (H_2B_4O_7)_3$,
$(N_2H_4)_2 (H_2B_4O_7)_3 5 H_2O$, $(N_2H_4)_2 (B_2O_3)_6$.

Über die Einwirkung von CO_2 auf Baryumborat hat L. C. Jones[7]) Mitteilung gemacht. Nach H. S. Shelton[8]) soll Borax, entsprechend der von Kahlenberg und Schreiner ausgesprochenen Ansicht, in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung zerfallen sein:


$$Na_2B_4O_7 . aq. + 3 H_2O = 2 Na BO_2 . aq. + 3 H_3BO_3.$$

E. Dufau[9]) hat die pyrochemische Darstellung eines in gelben Kriställchen gewonnenen Manganaluminats, Al_2O_4Mn, kennen gelehrt.

f) Berylliumgruppe. Über Zinkperoxyde liegt eine Arbeit von de Forcrand[10]) vor; es sollen folgende Verbindungen bestehen:


$Zn_3O_5 . 3 H_2O$, $Zn_3O_5 . 2 H_2O$, $Zn_4O_7 . 4 H_2O$, $ZnO_2 . 2^1/_2 H_2O$.

g) Nebengruppen. Nach M. Gröger[11]) ist das Cuprohydroxyd, welches aus $CuCl + NaOH$ entsteht, kein wahres Cuprohydroxyd, sondern ein wasserhaltiges, amorphes Cuprooxyd.

I. Meyer[12]) hat gezeigt, daß die Angabe von Schützenberger, beim Übergang von Kupferoxydul in Kupferoxyd in

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 42. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 375, 381. — [3]) Ibid. 34, 202, 388. — [4]) Zeitschr. f. Krist. 36, 156. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 37. — [6]) Ibid. 34, 227. — [7]) Am. Journ. Science Sill. [4], 14, 49. — [8]) Proc. Chem. Soc. 18, 169. — [9]) Compt. rend. 135, 963. — [10]) Ibid. 135, 103. — [11]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 326. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3952.

ammoniakalischer Lösung werde doppelt so viel Sauerstoff als notwendig aufgenommen, unrichtig ist; die aufgenommene Menge entspricht der theoretischen; ist aber Sulfit vorhanden, so wird auch dieses oxydiert, wodurch ein zweites Atom Sauerstoff verbraucht wird.

Von W. Autenrieth[1]) ist Silber- und Baryumbichromat beschrieben worden; nach M. Gröger[2]) besteht das Aluminiumchromat von Fairrie, $Al_2O_3 . CrO_3 . 7H_2O$, nicht; gut definierte Aluminiumchromate sind nicht zu erhalten. Über das Verhalten von Chromsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd teilt A. Bach[3]) mit, daß CrO_3 bei Abwesenheit von Säuren unbegrenzte Mengen Wasserstoffsuperoxyd zerlege; bei Gegenwart von Säuren entsteht die bekannte blaue Verbindung, die unter Abgabe von Sauerstoff in Chromsalze übergeht. Durch Einwirkung von H_2O_2 auf $MoO_2F_2 . 2KF . H_2O$ hat P. Wasanezky[4]) $MoO_4 . 2KF . H_2O$ erhalten.

Aus Verteilungserscheinungen von H_2O_2 zwischen Äther und Wasser schließt L. Pissarshewski[5]), daß die Überwolframsäure bei Gegenwart von viel Wasserstoffsuperoxyd nach folgender Gleichung zerfällt:



$$WO_2(O_2H)_2 + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)(O_2H) + H_2O_2$$

und bei Gegenwart von wenig Wasserstoffsuperoxyd der Prozeß sich weiter entwickelt nach der Gleichung:



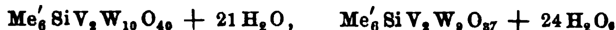
$$WO_2(OH)(O_2H) + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)_2 + H_2O_2.$$

Auch Überuransäure spaltet in wässeriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd ab.

E. Fallen und V. H. Gottschalk[6]) haben über komplexe WO_2- und WO_3-haltige Oxyde des Wolframs Mitteilung gemacht.

G. v. Knorre und E. Schäfer[7]) fanden, daß, entgegen den neuen Untersuchungen von Hallopeau, bei der Reduktion von saurem Kaliumwolframat mit den verschiedensten Reduktionsmitteln nur eine Wolframbronze von der Formel $K_2W_4O_{12}$ entsteht.

C. Friedheim und W. H. Henderson[8]) haben wohl charakterisierte Silikovanadinwolframate darstellen können; zwei Reihen wurden aufgefunden, folgenden allgemeinen Formeln entsprechend:



$$Me'_6SiV_2W_{10}O_{40} + 21H_2O, \quad Me'_6SiV_2W_9O_{37} + 24H_2O.$$

Vanadinsäure kann, wie F. A. Gooch und L. B. Stookey[9]) gezeigt haben, durch einmalige Behandlung mit konzentrierter Salzsäure bis auf wenige Prozente reduziert werden, und der Betrag an reduzierter Verbindung kann durch Kaliumpermanganat festgestellt werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2057. — [2]) Ibid. 35, 3420. — [3]) Ibid. 35, 872. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 383. — [5]) Ibid. 34, 472. — [6]) Am. Chem. Journ. 27, 328. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3407. — [8]) Ibid. 35, 3242. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 456.

Von C. Chabrié[1]) ist ein Cäsiumvanadat der Formel $CsVdO_3$ beschrieben worden.

Uransalze werden, nach Untersuchungen von J. Aloy[2]), durch Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumkarbonat in unbeständige, gelbgefärbte Peroxyde übergeführt.

h) Alkaligruppe. Natriumperoxyd ist, wie Leidié und Quennessen[3]) gezeigt haben, ein außerordentlich kräftiges Aufschlußmittel für die Edelmetalle. Osmium wird in Natriumosmiat übergeführt, Ruthenium in Natriumrutheniat; Palladium geht in wasserlösliches Natriumpalladat über, Iridium in ein mit blauer Farbe lösliches Iridat; mit Platin bildet sich unlösliches Platinat, mit Rhodium ein Gemisch von Sesquioxyd und Dioxyd.

W. L. Dudley[4]) hat die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Nickel, Eisen, Gold und Platin untersucht.

Nach E. Rupp[5]) sind die Superoxyde von Natrium, Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium auf jodometrischem Wege bestimmbar.

In Bezug auf die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf salzartige Verbindungen faßt P. Melikoff[6]) die bis jetzt festgestellten Tatsachen in folgende Sätze zusammen: 1. Bei der Einwirkung von H_2O_2 geben die Elemente der geraden Reihen des Mendelejeffschen Systems mit hohem Atomgewicht Übersäuren. 2. Von den Elementen der ersten Periode gibt nur das Bor eine Übersäure. 3. Die typischen Elemente der kleinen Perioden mit negativem Charakter geben Salze der Übersäuren nur bei der Elektrolyse der Salze.

Qualitative und quantitative analytische Methoden.

A. Spezielle Bestimmungsmethoden.

1. Cer, Thor, Didym, Vanadin. Zur Jodometrie des Cerdioxyds und der Didymoxyde liegt ein Beitrag von R. J. Meyer und M. Roß[7]) vor. Auf Veranlassung von Treadwell wurden von E. Benz[8]) die in der neueren Literatur verzeichneten Methoden der quantitativen Bestimmung des Thoriums im Monazitsand systematisch nachgeprüft. Schließlich wird eine neue Methode angegeben unter Benutzung des Aufschließungsverfahrens von Brakes. Über neue Methoden zur Bestimmung des Vanadins siehe O. Truchot[9]), H. Cormimboeuf[10]) und D. F. Williams[11]).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [7], 26, 212. — [2]) Bull. soc. chim. Paris [3], 27, 734. — [3]) Ibid. [3], 27, 179. — [4]) Am. Chem. Journ. 28, 59. — [5]) Arch. d. Pharm. 240, 437. — [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 207. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3740. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 297. — [9]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 165. — [10]) Ibid. 7, 258. — [11]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 389.

2. Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt. Nach W. Herz[1]) wird die Reduktion von Chromat- und Manganatlösungen zweckmäßig mit Hydrazinsulfat durchgeführt.

F. Seiler und A. Verda[2]) prüfen die Bestimmungen des Eisens nach den kolorimetrischen Methoden und arbeiten eine neue kombinierte aus. W. H. Gintl[3]) reduziert Ferrisalzlösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure durch eine mit Wasserstoff beladene Palladiumdrahtspirale; man muß etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Reduktion erwärmen. Eine neue Farbenreaktion zur qualitativen Prüfung auf Kobalt, beruhend auf der Einwirkung von Ammoniumthioacetat und Stannochlorid, wird von I. L. Danziger[4]) angegeben. Sie gestattet, Kobalt bei einem Gehalt von 1 Tl. auf 500000 Tle. Wasser noch nachzuweisen.

3. Kupfer und Gold. R. G. van Name[5]) zeigt, wie die Bestimmung des Kupfers als Rhodanür bei Gegenwart von Salzsäure oder Wismut, Arsen, Antimon und Zinn durchzuführen ist. Über maßanalytische Methoden zur Kupferanalyse siehe L. W. Pan[6]), E. Rupp und L. Krauß[7]) und F. M. Litterscheid[8]).

Die Jodometrie des Goldes läßt sich nach E. Rupp[9]) auf die Eigenschaft von Goldchloridlösungen gründen, durch arsenige Säure quantitativ reduziert zu werden.

4. Magnesium, Zink, Quecksilber. M. E. Pozzi-Escot[10]) schlägt vor, das prachtvoll kristallisierende mellitsaure Ammoniakmagnesium, $C_6(COO)_6Mg_2(NH_4)_2$, zum mikrochemischen Nachweis des Magnesiums zu benutzen.

L. L. de Koninck und Grandry[11]) prüften die Cohnsche Methode der Zinkbestimmung, welche auf der Ausfällung von $Zn(CNS)_4Hg$ beruht, und erhielten gute Resultate. Über die Bestimmung des Zinks als Sulfid arbeiteten A. Thiel[12]) und O. Mühlhäuser[13]), über die volumetrische Analyse desselben einerseits F. W. Küster und F. Abegg[14]), anderseits E. Prothière[15]).

E. Bindschedler[16]) fand, daß die quantitative, elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers aus $HgCl_2$ in schwefelsaurer und cyankalischer Lösung meist unbefriedigende Resultate gibt.

5. Thallium, Zink, Blei, Wismut. V. Thomas[17]) benutzt die Reaktion $TlJ_3 = TlJ + J_2$ zur volumetrischen Bestimmung

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 949. — [2]) Chem.-Ztg. 26, 803. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 398. — [4]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 578. — [5]) Am. Journ. Science [4], 13, 138. — [6]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 580. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4157. — [8]) Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 219. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2011. — [10]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 126. — [11]) Bull. de l'Assoc. belge des Chim. 16, 234. — [12]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 1. — [13]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 731. — [14]) Chem.-Ztg. 26, 1129. — [15]) Journ. Pharm. Chim. [6], 15, 419. — [16]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 329. — [17]) Compt. rend. 134, 655.

des Thalliums, E. Rupp[1]) gibt eine verbesserte Methode zur Jodometrie des Thalliums als Chromat.

Nach I. Fagès[2]) lassen sich Stannosalze in ihrer alkalischen Lösung durch eine Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium erkennen. Zur titrimetrischen Analyse von Bleisalzen empfehlen R. C. Cowley und I. P. Catford[3]) die Titration des gefällten Bleioxalats mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure.

O. Brunck[4]) verbessert die bisherige elektrolytische Bestimmungsmethode des Wismuts und erhält eine fest haftende Wismutabscheidung; E. Rupp und G. Schaumann[5]) führen die jodometrische Bestimmung des Wismuts durch Fällen von Wismutlösungen mit Kaliumchromat und Zurücktitrieren der überschüssigen Chromsäure mit Thiosulfat aus.

6. Bor, Kohlenstoff, Silicium. A. Hebebrand[6]) hat eine kolorimetrische Borsäurebestimmungsmethode ausgearbeitet, welche auf der Färbung von Kurkumalösung beruht; G. v. Knorre[7]) zeigt, wie man bei der Verbrennung osmiumhaltiger Kohlenstoffverbindungen das gebildete Kohlendioxyd von OsO_4 durch Ferrosulfatlösung trennen kann.

Carborundum läßt sich nach A. Goetzl[8]) bequem durch Bleioxyd aufschließen; man erhält CO_2 und SiO_2. Über die Bestimmung der Kieselsäure (und des Fluors im Kryolith) siehe H. A. Weber[9]) und W. F. Hillebrand[10]).

7. Stickstoff, Phosphor, Arsen. M. L. I. Simon[11]) gibt eine neue volumetrische Bestimmungsmethode des Hydroxylamins an, W. C. Ball[12]) eine neue Farbenreaktion desselben.

Zwischen G. Lunge[13]) und L. W. Winkler[14]) entspann sich eine längere Diskussion darüber, ob salpetrige Säure eine Brucinreaktion gibt oder nicht, schließlich erkennt Lunge die Richtigkeit der Winklerschen positiven Beobachtung an.

Unentschieden scheint noch zu sein, ob sich salpetrige Säure und Natriumnitrit zweckmäßig mit sulfanilsaurem Natrium bestimmen lassen. Es stehen sich hier die Ansichten von G. Lunge[15]) einerseits, anderseits von W. Vaubel[16]) und G. Schultz[17]) gegenüber.

Zur Jodometrie der phosphorigen Säure und der Phosphor-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 156. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 442. — [3]) Pharm. Journ. [4], 15, 149. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1871. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 362. — [6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 5, 55. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 393. — [8]) Chem.-Ztg. 26, 967. — [9]) Zentralbl. f. Miner. 1902, S. 504. — [10]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 362. — [11]) Compt. rend. 135, 1339. — [12]) Proc. Chem. Soc. 18, 9. — [13]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 1, 241. — [14]) Ibid. 15, 170. — [15]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1, 231. — [16]) Ibid. 1, 339. — [17]) Ibid. 1, 149.

trihalogenide liegt ein Beitrag von E. Rupp und A. Finck[1]) vor; I. Cézar[2]) prüfte die Methode von Nyssens zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniumphosphormolybdats und erhielt recht gute Resultate. E. Seybel und H. Wikander[3]) weisen Arsen in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von Jodkalium als AsJ_3 nach, die Reaktion gelingt noch bei 0,05 g As_2O_3 pro 1 Liter HCl. Diese Methode ist von C. Arnold und C. Mentrel[4]) auf ihre Brauchbarkeit geprüft und für stark saure Lösungen als brauchbar befunden worden. M. de Jong[5]) empfiehlt eine ätherische Zinnchlorürlösung als scharfes Reagens auf Arsen; weiterhin liegen zur Arsenbestimmung noch Arbeiten von K. Th. Mörner[6]) und A. I. Murphy[7]) vor.

8. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur. Als äußerst empfindliches Reagens auf Ozon empfiehlt G. W. Chlopin[8]) den Teerfarbstoff Ursol D. A. Wangerin und D. Vorländer[9]) machen nähere interessante Angaben über die Titration des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung nach Schützenherger.

Schwefelwasserstoff läßt sich nach D. Ganassini[10]) leicht nachweisen durch ein Reaktiv, welches aus Ammonmolybdat, Rhodankalium und Salzsäure besteht; es wird durch H_2S intensiv violett gefärbt.

Zur Jodometrie der schwefligen Säure siehe die Arbeiten von E. Rupp[11]) und A. Berg[12]). W. Müller[13]) schlägt vor, bei der maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten die Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat als fast unlösliches Benzidinsulfat auszufällen und den Überschuß des weitgehend hydrolysierten Fällungsmittels mit KOH und Phenolphtalein zu titrieren; weiterhin sind zur Schwefelsäurebestimmung noch Arbeiten von A. Gawalowski[14]) und N. Yasujuro[15]) erschienen. Letzterer fällt Kaliumsulfat mit Bleinitrat und bestimmt den Überschuß des Bleinitrats durch Jodkalium.

K. Friedrich[16]) beschreibt die von Filhol und Senderens (Compt. rend. 104, 175) gebrauchte Methode zur Titration des Selens und gibt verschiedene Modifikationen an.

Nach A. Gutbier[17]) läßt sich Tellur quantitativ mit unter-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3691. — [2]) Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. 16, 247. — [3]) Chem.-Ztg. 26, 50. — [4]) Pharm.-Ztg. 47, 101. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 596. — [6]) Ibid. 41, 397. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 957. — [8]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 5, 504. — [9]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1, 439. — [10]) Bull. Chim. Farm. 41, 417. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3694. — [12]) Bull. Soc. Chim. Paris [3], 27, 1077. — [13]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1587. — [14]) Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 614. — [15]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 774. — [16]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 852. — [17]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 295.

phosphoriger Säure fällen, C. Frerichs[1]) findet, daß tellurige Säure durch schweflige Säure bei Gegenwart von etwas Jodkalium glatt zu Tellur reduziert wird, namentlich in der Wärme. Beide Abscheidungsmethoden werden zur quantitativen Tellurbestimmung empfohlen.

9. Fluor, Brom, Jod. Nach F. Winteler[2]) läßt sich Fluorwasserstoff in wässeriger Lösung nicht mit Lackmus oder Methylorange als Indikator titrieren, wohl aber mit Phenolphtalein. Wie F. A. Gooch und I. C. Blake[3]) zeigen, wird Bromsäure durch arsenige Säure quantitativ reduziert; auf diese Reaktion läßt sich eine jodometrische Bestimmungsmethode der Bromsäure basieren. Über sonstige Halogenbestimmungen siehe E. Richard[4]), V. Thomas[5]) und A. F. Leuba[6]).

B. Trennungen der Elemente.

Über die analytische Trennung von Elementen liegen folgende Arbeiten vor, die wegen des beschränkten Raumes nur mit ihren Titeln angeführt werden können:

Pontio[7]): Beitrag zur Untersuchung einer Legierung von Antimon, Zinn und Kupfer, welche Eisen und Blei enthält.

A. M. M. Jefferson[8]): Aromatische Basen als Fällungsmittel für seltene Erdmetalle.

P. Truchot[9]): Nachweis kleiner Mengen Vanadium und Trennung von Vanadium und Molybdän.

Th. W. Richards und S. K. Singer[10]): Trennung von Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff.

L. Barthe[11]): Betrachtungen über die Trennung von Arsen und Antimon, wenn sie in geringer Menge gemischt sind, mittels der „klassischen Methode“.

A. Rössing[12]): Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien, Trennung von Cu, Pb, Sb und Sn in Legierungen.

W. R. Lang, C. M. Cavson und I. C. Mackintosh[13]): Die Trennung von Arsen, Zinn und Antimon.

R. L. Taylor[14]): Über eine Modifikation der Roseschen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel.

G. Wyrouboff[15]): Über die Trennung des Berylliums.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 66, 261. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 33. — [3]) Am. Journ. Science [4] 14, 285. — [4]) Journ. Pharm. Chim. [6], 16, 207. — [5]) Compt. rend. 134, 1141. — [6]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 298. — [7]) Ibid. 7, 163. — [8]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 540. — [9]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 167. — [10]) Am. Chem. Journ. 27, 205. — [11]) Journ. Pharm. Chim. [6] 25, 104. — [12]) Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 1. — [13]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 748. — [14]) Chem. News 85, 269. — [15]) Bull. Soc. chim. Paris [3], 27, 733.

A. Kolb[1]): Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde.
A. Gutbier und G. Hüller[2]): Über die quantitative Trennung des Zirkons vom Eisen.
A. Rosenheim und E. Huldschinsky[3]): Über die quantitative Trennung von Zink und Kobalt.
Ch. Ratner[4]): Quantitative Bestimmung von Zinn und dessen Trennung von Antimon.
P. A. E. Richards[5]): Bestimmung von Platin, Gold und Silber in Legierungen.
L. E. Preiß[6]): Der Nachweis von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Sulfocyansäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure und ihren Salzen.
E. Knoevenagel und E. Ehler[7]): Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.
M. Dittrich und C. Hassel[8]): Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung.
A. Gutbier[9]): Über neue quantitative Trennungsmethoden des Tellurs vom Antimon.
H. C. Balitt[10]): Schnelle Methode zur Trennung von Zink und Alkalimetallen von Eisen.
H. Baubigny[11]): Trennung der Alkalien und des Mangansuperoxyds.
E. Müller[12]): Quantitative Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse.
H. Koch[13]): Elektrolytische Bestimmung des Kupfers in Eisen.
R. I. Meyer[14]): Mikroskopischer Nachweis der seltenen Erden.
H. Nissenson und E. Crotogino[15]): Konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel für Zinnlegierungen.
E. Rupp und L. Krauß[16]): Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber und Silber.
I. Metzger[17]): Eine neue Trennung des Thors vom Cer, Lanthan, Didym und deren Anwendung auf die Analyse des Monazit.
M. E. Pozzi-Escot[18]): Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 66, 59. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 92. — [3]) Ibid. 32, 84. — [4]) Chem.-Ztg. 26, 873. — [5]) The Analyst 27, 265. — [6]) Am. Chem. Journ. 28, 240. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3055. — [8]) Ibid. 35, 3266. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 260. — [10]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 1211. — [11]) Compt. rend. 135, 1110. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 950. — [13]) Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 105. — [14]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 31, 113. — [15]) Chem.-Ztg. 26, 984. — [16]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3201. — [17]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 901. — [18]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 376.

H. Geisow und P. Horkheimer[1]): Über eine neue quantitative Trennung des Eisens vom Zirkon und das Superoxyd des Zirkons.

C. Allgemeines über Maßanalyse.

Auch hier können nur kurz die einzelnen Arbeiten angegeben werden:

C. Glücksmann[2]): Zur Theorie der maßanalytischen Indikatoren

R. Hirsch[3]): Über Titrieren mit Phenolphtalein in alkoholischer Lösung.

Berthelot[4]): Bemerkungen über die Anwendung und die Empfindlichkeitsgrenzen der Lackmustinktur.

F. Emich[5]): Notizen über Lackmusseide.

L. I. Simon[6]): Über einen neuen acidimetrischen Indikator.

C. Glücksmann[7]): Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse.

I. Wagner[8]): Über einheitliche Titersubstanzen.

E. Prothière und A. Revaud[9]): Aufbewahren der titrierten Lösungen von Natriummonosulfid.

L. Vanino und E. Leitter[10]): Die Maßflüssigkeiten und die Urtitersubstanzen in der Literatur.

F. W. Küster und Ph. Siedler[11]): Herstellung von Normallösungen nach dem Volumengewicht.

W. H. Green[12]): Darstellung von Normalsalzsäure.

Dauvé[13]): Darstellung von titrierten Schwefelsäurelösungen mittels Elektrolyse.

Dupsé jun. und E. Müller[14]): Verwendung oxalsaurer Salze als Titersubstanzen für $KMnO_4$-Lösungen.

Schloßberg[15]): Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der Maßanalyse.

E. Riegler[16]): Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie.

O. Schmatolla[17]): Calciumkarbonat in der Sättigungsanalyse.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 372. — [2]) Zeitschr. f. österr. Apoth. 40, 773, 817, 841, 865, 893, 913, 937. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2874. — [4]) Ann. Chim. Phys. [7], 25, 39. — [5]) Monatshefte 23, 76. — [6]) Compt. rend. 135, 437. — [7]) Zeitschr. f. österr. Apoth. 40, 773, 817, 841, 865, 893, 913, 937. — [8]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. 1901, II, S. 181. — [9]) Journ. Pharm. Chim. [6], 16, 484. — [10]) Journ. anal. Chem. 41, 141. — [11]) Chem.-Ztg. 26, 1055. — [12]) Chem. News 87, 5. — [13]) Journ. Pharm. Chim. [6], 16, 65. — [14]) Journ. f. angew. Chem. 15, 1244. — [15]) Journ. anal. Chem. 41, 735. — [16]) Ibid. S. 413. — [17]) Apoth.-Ztg. 17, 601.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

Schwere Verluste haben wir im Jahre 1902 zu beklagen. Mit dem Namen Johannes Wislicenus ist die Geschichte des Isomeriebegriffes eng verknüpft. Von der Erkenntnis, daß die Milchsäureisomerie nicht mehr durch Formeln in der Ebene erklärbar sei, von dem raschen Eintreten für van 't Hoffs geniale Hypothese bis zum Ausbau derselben in der Abhandlung: „Über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molekülen" sehen wir die Hauptleistungen sich auf eine Frage konzentrieren, die ja den mächtigsten Anstoß zur theoretischen Weiterentwickelung auf dem Gebiet der Kohlenstoffverbindungen gegeben hat. Erschöpfend, wie in den Kohlenstoffsynthesen mittels Acetessigester, den Fünfringkörpern, den Umlagerungs- und Spaltungsverhältnissen von gesättigten und ungesättigten Halogenfettkörpern, hat Wislicenus stets sein Problem verfolgt, ohne zurückzuschrecken vor den langwierigen Unbequemlichkeiten, wie sie dem Experimentator gerade in den von ihm mit Vorliebe studierten Anfangsgliedern der einzelnen Reihen — ich nenne nur die Krotonsäuren — entgegentraten.

Hans Freiherr von Pechmann hat in den verschiedensten Kapiteln Neues gebracht: durch Cumarinderivate, die Acetondikarbonsäure, das Diacetyl, die Kondensationen ungesättigter Fettkörper ließ er uns den Einfluß der Sauerstoff enthaltenden Gruppen erkennen, durch Formazyle, Osotri- und Osotetrazone, endlich durch das Diazomethan zeigte er uns die wunderbarsten Variationen von Stickstoff bergenden Gebilden.

Der Raum erlaubt nicht, auf die Einzelleistungen von Robert Henriques, von Friedrich Ach einzugehen, aber außer diesen

muß noch Rudolf Ahrend genannt werden, der uns mit dem „Chemischen Zentralblatt“ so wertvolle Dienste geleistet hat.

Die Wissenschaft ehrt ihre Toten. Das Sonderheft des letzten Jahrgangs der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft brachte uns: „August Wilhelm von Hofmann. Ein Lebensbild, verfaßt von Jacob Volhard und Emil Fischer“. Die Namen der Autoren, von denen der erste den eigentlichen Lebensgang, der zweite die Forschertätigkeit geschildert hat, sagen es uns schon, daß wir es hier mit geschichtlichen Meisterleistungen zu tun haben. Insbesondere kann gerade der zweite Teil als die Geschichte der organischen Chemie zu Lebzeiten Hofmanns betrachtet werden. Durch zwei französische Publikationen wurden gleichfalls Beiträge zur Geschichte geliefert: „Chevreul, Discours prononcés (par A. Gautier et E. Perrier) à l'inauguration de la statue élevée à la mémoire de Chevreul le 11 juillet 1901 [1])“ und „Charles Gerhardt, Sa correspondance 1816—1856. Documents d'histoire de la Chimie [2])“, herausgegeben von E. Grimaux und M. Gerhardt. Aber nicht allein die Toten, auch die Lebenden werden geehrt und gefeiert. Mit lebhafter Freude verzeichnet hier der Chronist der organischen Chemie den Nobelpreis, den im letzten Jahr unser großer Synthetiker Emil Fischer heimgebracht hat. Endlich sei noch hingewiesen auf „Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot (1851—1901). Compte rendu de la cérémonie du 24 novembre 1901; discours, adresses, télégrammes [3])“. Hierbei muß allerdings der Historiker bemerken, daß die Alkoholsynthese nicht Berthelot zu verdanken ist, sondern schon 30 Jahre früher von Hennel verwirklicht wurde, wie neuerdings P. Fritzsche [4]) überzeugend dargetan hat.

Der Statistiker wird es mit Interesse aufnehmen, daß unser verdienstvoller Lexikograph M. M. Richter [5]) dem Material des letzten Jahres die 100000. organische Verbindung zur Registrierung entnehmen konnte. Einen Versuch, die Neuerscheinungen in einem rationellen System zu referieren, bringt der „International Catalogue of scientific literature. First annual issue. D. Chemistry Part I [6])“. Man kann nicht sagen, daß das System der organischen Verbindungen glücklich erfaßt ist und sich ausgestalten läßt. Hoffentlich gelingt es bald, etwas Besseres zu vereinbaren.

Dem Bedürfnis nach Zusammenfassungen sucht A. Werner gerecht zu werden, der für den Leserkreis der neuen „Chemischen Zeitschrift“ Kapitel, wie z. B. Terpene [7]) und Alkaloide [8]),

---

[1]) Paris 1901. — [2]) Ibid. 1902. — [3]) Ibid. 1902. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 597—600. — [5]) Chemikerztg. 27, 97. — [6]) London 1902. — [7]) Chem. Zeitschr. 1, 243; 470; 501. — [8]) Ibid. 2, 3, 42, 77, 109, 139, 171.

bearbeitet hat. Auch das neue „Biochemische Zentralblatt[1]", das ein Bindeglied zwischen Medizin und Chemie werden soll, bringt Sammelreferate und Autoreferate.

Von neuen Büchern erwähnen wir hier: O. N. Witt, Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginne des zwanzigsten Jahrhunderts[2]), in dem der Organiker vieles Anregende findet; ferner K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate[3]), von denen 26 organische Körper sind.

„Untersuchungen über Phenanthren" ließ M. A. Kunz[4]) als Monographie erscheinen. Sie bringt Geschichtliches, Derivatentabellen und neue Untersuchungen, die unter anderen die Sulfosäuren und die Phenanthrole betreffen.

Von N. E. Springer erschien „Der Alkaloidnachweis". Kritisch experimentelle Beiträge zur analytischen und toxikologischen Chemie der Alkaloide[5]). Damit sind wir schon auf ein Grenzgebiet gekommen, zu dem auch das Buch von O. Emmerling gehört: „Die Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien[6])", das ja ein dem Organiker schon ganz vertraut gewordenes Gebiet berührt. Wir wollen hier gleich noch den Vortrag erwähnen, den F. Hofmeister „Über den Bau des Eiweißmoleküls" auf der Naturforscherversammlung in Karlsbad hielt[7]). Das Eiweiß erscheint als ein Mosaikbild aus etwa 125 verschiedenen Steinen zusammengesetzt.

Wer die weitere Entwickelung unseres Spezialgebietes verfolgen will, muß sich rechtzeitig schon dazu halten, seine Kenntnisse auf dem Gebiet der physikalischen Chemie zu befestigen und zu erweitern, und ebenso sich mit der Biochemie beschäftigen. Für beide Richtungen finden wir reichliche Literatur. Ich erwähne nur: R. Höber, „Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe[8])", und L. Asher und K. Spiro, „Ergebnisse der Physiologie". I. Jahrgang 1902. I. Abteilung: Biochemie[9]).

Unserer Gepflogenheit gemäß verzeichnen wir hier Neuauflagen von Bernthsens „Organische Chemie" (VIII. Aufl.), in der Tautomerie, Chromon, Safranin und andere Kapitel neu bearbeitet sind; Gattermanns „Praxis" (V. Aufl.); Hollemanns „Organische Chemie" (II. Aufl.), die neue Einschaltungen bringt; Levy-Bistrzyckis „Organisch-chemische Präparate" (IV. Aufl.), deren Zahl auf 91 gebracht ist.

Von Fortsetzungen sind zu nennen: Die Beilstein-Ergän-

---

[1]) Gebr. Bornträger, Berlin. — [2]) Berlin, R. Gärtners Verlagsbuchhandlung, Hermann Heyfelder, 1902. — [3]) Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1902. — [4]) Berlin, J. Springer, 1902. — [5]) Breslau 1902. — [6]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1902. — [7]) Naturwissenschaftliche Rundschau 17, 529; 545. — [8]) Leipzig, W. Engelmann, 1902. — [9]) Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1902.

zungsbände, die P. Jacobson nun bis zu den Hexahydrophtalsäuren (S. 1732 des zweiten Bandes des Hauptwerkes) gefördert hat.

Vom „Lehrbuch der organischen Chemie“ von V. Meyer und P. Jacobson ist ein weiterer Teil herausgekommen, der den Schluß der aromatischen Reihe, die Hexamethylenkörper und die Terpene bringt. Mitgearbeitet hat C. Harries. Ein ausführliches Register orientiert über die 1044 Seiten des nun vollständigen ersten Teiles des zweiten Bandes.

Lassar-Cohns „Arbeitsmethoden“ (III. Aufl.) bringen uns das Acylieren, Benzenylieren, Oximieren, die Alkalischmelzen, das Halogenieren, das Nitrieren, Oxydieren und Reduzieren, Diazotieren, Esterifizieren und Ätherifizieren, Salzzerlegungen und Kondensationen. Lobend erwähnt muß die Berücksichtigung der Patentliteratur werden.

Aus der Ahrensschen Vortragssammlung seien erwähnt: W. Hinrichsen, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre; J. Schmidt, Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen; F. B. Ahrens, Das Gärungsproblem; A. Hantzsch, Die Diazoverbindungen.

Das Fehlingsche Handwörterbuch brachte unter anderen längere Aufsätze über Thiazine, Thiazole, Thioaldehyde, Thiophen und Thiophenole.

Mit besonderem Dank müssen wir „reinen Chemiker“ immer die Anregungen begrüßen, die uns die „Geschäftsberichte“ bringen: Die Firmen Roure-Bertrand Fils in Grasse, Schimmel u. Co. in Miltitz, E. Merck in Darmstadt liefern uns diese Spenden, zu denen letzterer nun noch die zweite Auflage seines „Index“ gesellt hat.

Von französischen Werken seien genannt: A. Béhal, Traité de Chimie organique d'après les théories modernes. 2. édition, très augmentée [1]); Ch. Moureu, Notions fondamentales de chimie organique [2]). In dem „Deuxième Supplément au Dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Ad. Wurtz“ nehmen Acetylen und das Glycerin hervorragende Stellen ein.

In englischer Sprache erschienen die „Directions for Laboratory Work in physiological chemistry“ von H. C. Jackson [3]) und eine Übersetzung von Landolts „Optischen Drehungsvermögen“. Ins Italienische übersetzt wurde Wurtz Dictionnaire, in russischer Sprache erschien ein „Kursus der organischen Chemie“ von W. Ipatiew.

---

1) Paris 1902. — 2) Ibid. 1902. — 3) New York 1902.

Nomenklatur.

Um Konfusionen in der Nomenklatur ungesättigter **Kohlenwasserstoffe** zu vermeiden, schlägt A. Klages[1]) vor, die beiden isomeren Gruppen:



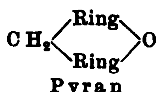


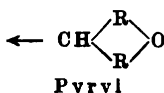
so wie sie bei den ungesättigten Phenoläthern bereits genannt werden, auch bei den Kohlenwasserstoffen zu bezeichnen und mithin die Namen:

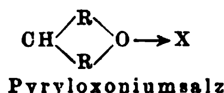
Allylbenzol	Isoallylbenzol	Propenylbenzol
I. $C_6H_5.CH:CH.CH_3$	II. $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$	III. $C_6H_5.C(CH_3):CH_2$

abzuändern in Propenyl-(I) bezw. Allyl (II)-Benzol. Das dritte Isomere wäre dann Methyl(1')vinyl-Benzol zu nennen.

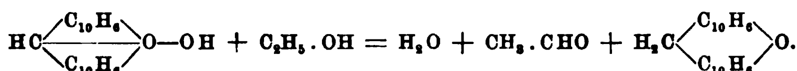
Von **sauerstoff**haltigen Verbindungen sind folgende neue Namen zu merken:



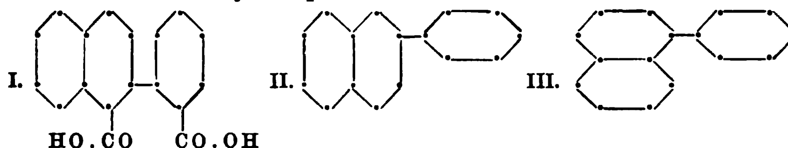




Ein interessantes Glied dieser Pyrylderivate ist das Dinaphtopyranol, das sich als Wasserstoffperoxydabkömmling in seinem Oxydationsvermögen zeigt, was R. Fosse[2]) folgendermaßen formuliert:



Um an die Entstehung aus Chrysen und die Analogie mit Diphensäure zu erinnern, nennen C. Gräbe und R. Gnehm jun.[3]) das Gebilde I Chrysodiphensäure



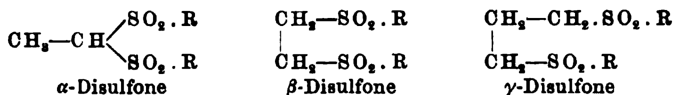
Der Ausdruck Chrysensäure ist ja schon für die Monokarbonsäuren der Phenylnaphtaline (II u. III) weggenommen.

Die Benennung der Estersäuren unsymmetrischer zweibasischer Säuren, die R. Wegscheider eingeführt hat, ist nunmehr etwas modifiziert[4]). Statt „α" wird „a" deren saurem Ester

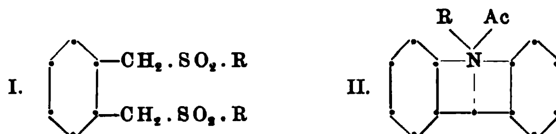
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2247. — [2]) Compt. rend. 135, 530. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2745. — [4]) Ibid. 35, 4329.

mit der kleineren, „b" statt „β" dem mit der größeren Affinitätskonstante vorgesetzt. Es wäre zu wünschen, daß Sudborough[1]) und Neelmeier[2]) ihre Sondervorschläge zurückzögen. Die griechischen Buchstaben sollten nur für die Bezeichnung von Stellungen verwendet werden, wie dies neuerdings auch von W. Autenrieth und R. Hennings[3]) bei den Disulfonen geschehen ist:

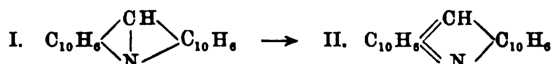


In ähnlicher Weise werden die cyklischen Disulfone voneinander unterschieden. So bekommt das Derivat des o-Xylylenmerkaptols (I) den Namen eines „Cyklo-α-δ-Disulfons":



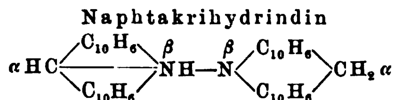
Von stickstoffhaltigen Körpern müssen zunächst die „Cykloammonium"-(II) Verbindungen erwähnt werden. Salze dieser Klasse hat H. Decker[4]) beschrieben, z. B. von den sub II formulierten Akridiniumkörpern, die als direkte Analoga der Karbothioniumverbindungen mit vierwertigem Schwefel und der Karboxoniumkörper mit vierwertigem Sauerstoff erscheinen.

R. Möhlau und O. Haase[5]) fanden, daß die von Morgan[6]) angenommene Chinoidisomerie des β-Naphtakridins:



nicht existiert, sondern daß das „Isonaphtakridin" (II) eine Verbindung nach Art des Chinhydrons ist, für die der Name

Naphtakrihydrindin



vorgeschlagen wird. Bei dieser Gelegenheit wird auch eine Umbenennung der isomeren Naphtakridine in α-, β-, γ-, δ- vorgeschlagen, je nachdem der Stickstoff in α, β, $β_1$ oder $β_2$ sitzt.

Die Bezifferung von Pyrimidinderivaten nehmen F. Kunckell und L. Zumbusch[7]) nach dem Schema I vor, während S. Gabriel

[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 43. — [2]) Dissertation, Halle a. S., 1902. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1389. — [4]) Ibid. 35, 3074. — [5]) Ibid. 35, 4164. — [6]) Chem. Soc. Journ. 73, 536. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3165.

```
     1  2  3                  8     1                     8     1
     N—C—N               7 N—C—C—C—N 2           7 N—C—C—N—C 2
I.   :     '          II.  |     |     |               |     |     |
   6 C—C—C 4             6 C—C—C—C—C 3           6 C—C—C—C—N 3
       5                      5     4                     5     4
```

und J. Colman[1]) die Derivate des „Copyrins" nach II, die des „Copazolins[2])" nach III beziffern.

Für den von Ledderhose gewählten Ausdruck „Glukosamin" hat sich das Synonym Chitosamin eingebürgert, seit E. Fischer und F. Tiemann aus Glukosamin die Chitaminsäure dargestellt hatten. Nun haben aber neuerdings E. Fischer und H. Leuchs[3]) aus l-Arabinose den optischen Antipoden der „Chitaminsäure" erhalten und damit zugleich die Konstitution des Glukosamins (I) endgültig geklärt. Der Name Chitosamin fällt als überflüssig weg, es wird jetzt einfach eine d- und l-Form der Glukosaminsäure (II):

I. $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(NH_2).CHO$
II. $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(NH_2).COOH$

unterschieden. Das Produkt aber, das L. de Bruyn aus d-Glukose und Ammoniak unter Wasserabspaltung erhielt, darf nun nicht mehr Glukosamin, sondern muß Glukosimin heißen.

Für die Betaïne schlägt R. Willstätter[4]) folgendes vor: „Betaïn" bleibt für den typischen Fall I, ebenso soll die Nennung des Säureradikals bei den anderen Acetobetainen (II) nicht eingeführt werden,

```
    (CH3)3N—CH2           CH3(C2H5)2N—CH2        (CH3)3N—CH2—CH2
I.        |    |       II.             |    |              |            |
          O—CO                         O—CO                O —CO—CH2
```

sonst aber muß die Säure genannt und der Ort der Ammoniumgruppe mit α-, β-, γ- angegeben werden; also III: „γ-Trimethylbutyrobetaïn".

„Azlaktone" werden gewisse Kondensationsprodukte der Hippursäure genannt, wie das β,γ-ungesättigte β-Azlakton (I) von E. Erlenmeyer jun.[5]).

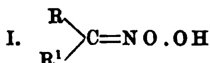
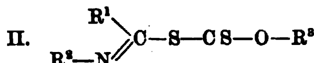
```
                        N
                      ╱   ╲╲
I.  C6H5—CH=C       C—C6H5          II.  CH3—N=N—OK
                 |       |
                 OC——-O
```

Um Verwirrungen auf dem Gebiet der Diazoverbindungen vorzubeugen, nennen A. Hantzsch und M. Lehmann[6]) den Körper II Methyl-(di-)azosaures Kalium, die Salze allgemein also Methyldiazotate.

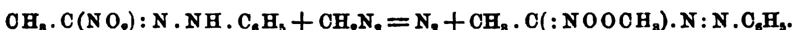
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1358. — [2]) Ibid. 35, 2831. — [3]) Ibid. 35, 3787. — [4]) Ibid. 35, 585. — [5]) Ibid. 35, 2484, vgl. S. 2440. — [6]) Ibid. 35, 900.

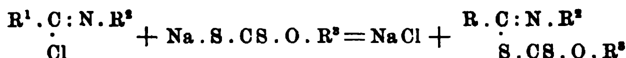
Unter „Nitronsäuren“ versteht E. Bamberger[1]) die seither als Isonitroverbindungen bezeichneten Körper I, die das in formaler Beziehung dem Karboxyl nahestehende zweiwertige Radikal NOOH enthalten:

Körper dieser Klasse entstehen aus Diazomethan und Nitroacetaldehydphenylhydrazon:



Schließlich sei noch der Ausdruck „Imidoxanthide“ angeführt, den L. Tschugaeff[2]) für eine neue Klasse (II) von gefärbten organischen Verbindungen gewählt hat. Ihre Bildung aus aromatischen Imidchloriden und Natriumxanthogenaten erhellt aus folgender Gleichung:



Die Körper sind alle rot und natürlich keine Farbstoffe, da sie keine auxochromen Gruppen (NH_2, OH) enthalten.

Isomerie.

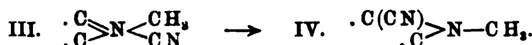
Wie die Fälle der Desmotropie eine besondere von uns stets im Kapitel „Tautomerie“ behandelte Gruppe von Isomeren darstellen, so kann man eine weitere Unterabteilung von Strukturisomeren in den „Pseudoammoniumbasen“ und „Pseudosäuren“ unterscheiden. Da es sich hierbei zugleich um elektrolytische Dissoziationen handelt, kann man den Ausdruck „Ionisationsisomerie“[3]) akzeptieren.

A. Hantzsch, von dem die Studien über diese Isomerieart herrühren, faßt seine Ergebnisse dahin zusammen, daß sich aus den Ammoniumsalzen zuerst die echten, stark dissoziierten, dem Kali vergleichbaren Ammoniumbasen (I) bilden, die sich aber mehr oder weniger rasch in die indifferenten, meist zu den Karbinolen gehörenden Pseudoammoniumbasen (II) isomerisieren, indem sich das vom Ammoniakstickstoff abdissoziierte Hydroxyl an einem andern Atom (meist einem Kohlenstoffatom) festsetzt:

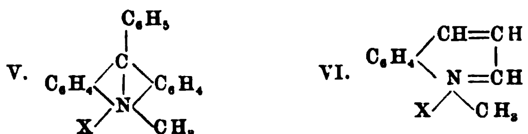


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 54; H. Vosswinckel; ibid. 35, 689. — [2]) Ibid. 35, 2470. — [3]) Vgl. dieses Jahrbuch 1899, S. 123.

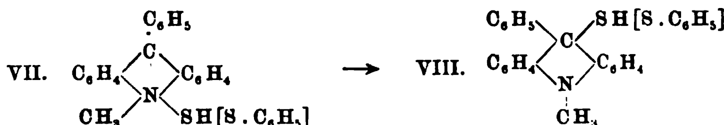
Auch aus echten primär gebildeten **Ammoniumcyaniden** entstehen meist die indifferenten **organischen Cyanide**, d. h. ein Salz (III) geht in die „organische" Verbindung IV über:



Neuerdings hat Hantzsch zusammen mit A. Horn[1]) solche isomere Derivate des **Methylphenylakridiniums** (V) studiert und durch Reaktionen, die bei den **Methylchinoliniumsalzen** (VI) nur schlecht definierbare Produkte ergaben, Umlagerungen erzielt:



Vom Körper V (X=Cl) aus wurden **Thioakridolderivate** gewonnen, indem Natriumsulfhydratlösung bezw. Natriumthiophenolat zur Einwirkung kam. Dabei vollzog sich der Übergang der echten dissoziierten Ammoniumbase (VII) in das indifferente System VIII

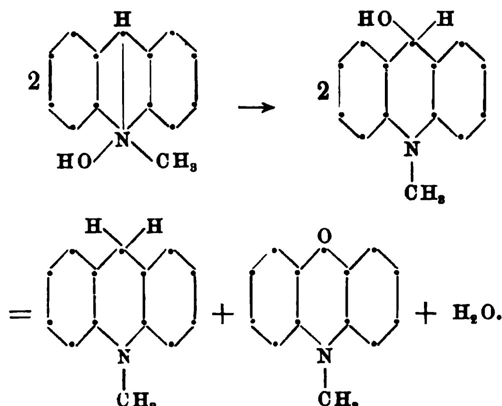


selbst bei tiefer Temperatur so schnell, daß natürlich kein allmählicher Rückgang der Leitfähigkeit zu beobachten war: der konstante Endwert des Systems wird sofort erreicht. Aber es tritt hierbei ein „abnormes Neutralisationsphänomen" auf: das **neutral** reagierende, der Formel V (statt X ist Cl zu denken) entsprechende Chlorid wird durch das **alkalisch** reagierende Natriumsulfhydrat in das **neutrale** System: Chlornatrium + Thioakridol (VIII) übergeführt. Letzteres ist **wasserunlöslich**. Würde der Körper VII vorliegen, so müßte er analog dem Akridiniumhydrat **wasserlöslich** sein und **alkalisch** reagieren. Gegen die „Ionisationsisomerie" wendet H. Decker[2]) ein, daß noch nicht nachgewiesen sei, daß der **ionisierte** Teil der Ammoniumbasen die Isomerisation bedingt oder auch nur erleidet. Vorläufig sprechen die bekannten Tatsachen nicht dafür, denn die Pyridinium- und Chinoliniumhydroxyde sind in **verdünnten** wässerigen Lösungen verhältnismäßig beständig und erleiden bei **Konzentration**, also beim Auftreten von elektrolytisch **nicht** dissoziierten Molekeln, Isomerisation. Ebenso wirkt Alkalilauge, die offenbar die Ioni-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 877. — [2]) Ibid. 35, 2592.

sation zurückdrängt. Die Auffassung Deckers wird durch folgendes Beispiel illustriert:



Die „Pseudosäuren" wurden neuerdings von A. Hantzsch und E. Vögelen[1]) durch die Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol charakterisiert. Man verfolgt den Verlauf der Dissoziation einerseits in wässerig-alkoholischer Lösung von echten Säuren und anderseits von solchen Pseudosäuren, die sich, wie Violursäure, Chinonoxim, Nitramine, Nitroform, in wässeriger Lösung partiell in die konstitutiv verschiedenen Ionen der echten Säuren verwandeln: Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Dabei treten folgende Erscheinungen zu Tage: Die molekulare Leitfähigkeit aller Elektrolyte, also auch der Säuren und der Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie, geht natürlich in wässerig-alkoholischer Lösung bei konstanter Verdünnung, aber zunehmendem Alkoholgehalt stark zurück; die Leitfähigkeit von echten Säuren nimmt aber bei Zunahme des Alkohols stärker ab als die von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Graphisch ausgedrückt schneiden die Kurven dieser Pseudosäuren jene der echten Säuren. Eine exakte Erklärung für die ziemlich komplizierten Erscheinungen kann zur Zeit nicht gegeben werden, zumal es nicht gelingt, aus den Leitfähigkeitszahlen einen einfachen mathematischen Ausdruck für die Dissoziationsvorgänge in Gemischen von Alkohol und Wasser abzuleiten. Als Beispiel mögen die Werte μ_{64} der Violursäure als einer Pseudosäure und der mit ihr in wässeriger Lösung etwa gleich starken echten Säure, der Lävulinsäure ($k = 0{,}0027$ bezw. $0{,}0024$), für die Verdünnung v_{64} angeführt werden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1001.

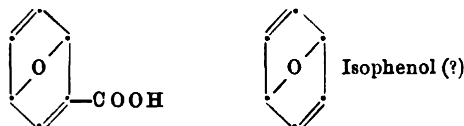
Alkoholprozente	0	25	40	50	75	100
Violursäure	14,5	6,53	4,13	2,91	0,90	0,23
Lävulinsäure	13,85	4,65	2,35	1,49	0,32	—

Die Leitfähigkeit der Violursäure nimmt also viel langsamer ab; dies kann bei richtiger Auswahl der Vergleichsobjekte geradezu zu Umkehrungen der Verhältnisse führen; so ist Violursäure in reinem Wasser ein etwas schlechterer, in reinem Alkohol aber ein viel besserer Elektrolyt als Benzoesäure oder Bernsteinsäure.

So oft Kekulés klassische Benzolformel in die Diskussion gezogen wird, taucht immer wieder die Frage nach dem zweiten Orthoderivat auf, eine Frage, die Kekulé selbst bekanntlich durch die „Oszillationshypothese"



als beantwortet ansah. Es war nun in hohem Grade interessant, zu lesen, daß v. Meyer[1]) ankündigte, H. Brunner habe eine „Isosalicylsäure" entdeckt. Der Entdecker[2]) selbst beschreibt die neue Säure als farblos und geruchlos; sie schmilzt bei 154° (Salicylsäure, Schmelzp. 155°), wird durch Eisenchlorid wie Salicylsäure violett gefärbt, liefert aber mit Alkalien gelbe Salze und gibt beim Destillieren mit Ätzkalk kein oder doch nur sehr wenig Phenol. Ihr Dibromprodukt bildet zitronengelbe Kristalle, die Salze der Dibromisosalicylsäure sind rot. Die „Isosalicylsäure" selbst wurde aus Salicylsäure beim Behandeln mit Königswasser gewonnen. Wenn sich die neu beschriebenen Verbindungen wirklich als Individuen erweisen und nicht etwa Gemische sind, so hat man in ihnen nach allem, was man sonst über derartige Isomere sich vorstellen kann, keinenfalls Vertreter der oben formulierten Typen, sondern man muß namentlich mit Rücksicht auf die Farbenerscheinungen eher an chinoide Formen etwa im Sinne der folgenden Bilder denken:

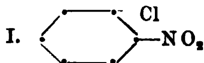


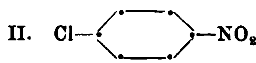
Daß die bekannte „Phenolfärbung" vielleicht mit den beschriebenen Erscheinungen zusammenhängt, vermutet J. Boes[3]).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 304. — [2]) Chem.-Ztg. 26, 541, 1123. — [3]) Apotheker-Ztg. 17, 341.

Was sonst Interessantes an Strukturisomeren beobachtet wurde, hängt teils mit der immer mehr fortschreitenden Anwendung der physiko-chemischen Errungenschaften, teils mit stereochemischen Überlegungen zusammen.

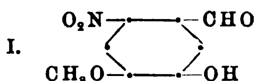
Das Verfahren, das L. Marckwald[1]) zur Trennung von o- und p-Chlornitrobenzol patentiert wurde, zielt auf die Trennung des eutektischen oder eines gleichwertigen Gemisches der beiden Körper ab:

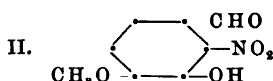
I. 

II. 

Beim Abkühlen auf 16° kristallisiert rein die p-Verbindung (II) aus, beim weiteren Abkühlen aber ein Gemisch von konstanter Zusammensetzung: etwa von I 21, von II 10 Teile. Es wurde nun beobachtet, daß Methyl- oder Äthylalkohol in Berührung mit einem überschüssigen flüssigen Gemisch von I und II stets mehr von I aufnimmt, als der Zusammensetzung des Bodenkörpers entspricht. Man gewinnt also aus der alkoholischen Lösung den Körper I, während aus dem abgetrennten Bodenkörper beim Abkühlen der Körper II auskristallisiert. Bedingung ist natürlich, daß das Gemisch mit solchen Mengen verdünnten Alkohols behandelt wird, daß eine vollständige Lösung nicht eintritt und daß die Temperatur über dem Schmelzpunkt des Gemisches liegt.

Die Trennung der beiden Nitroisovanilline (I. symm., II. vicin.):

I. 

II. 

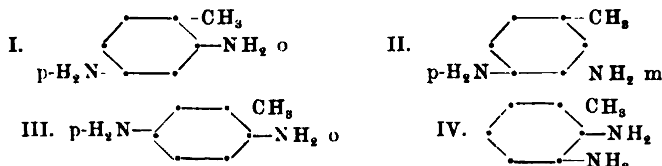
wollte, da die Löslichkeitsunterschiede zu gering sind, lange Zeit nicht gelingen. R. Pschorr und W. Stöhrer[2]) fanden beim Methylierungsversuch, daß II bedeutend schneller als I seinen Hydroxylwasserstoff gegen Methyl vertauscht. Sterisch erschiene, wenigstens nach der V. Meyerschen Esterifizierungsregel der Karbonsäuren, II gerade ungünstig zur Methylierung. Es zeigte sich, daß hier nicht der räumliche Faktor der ausschlaggebende ist, sondern der Unterschied im sauren Charakter: I wird aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt, II mit „stärker saurem" Hydroxyl dagegen nicht. Hierauf wurde dann die Trennung begründet. Man sieht an diesem Beispiel wieder, wie elektrochemische Gegensätze und räumliche Verhältnisse stets zusammen betrachtet werden müssen, wenn man Trugschlüsse vermeiden will.

Über die relative Basizitätsdifferenz der beiden Amino-

---

[1]) D. R.-P. 137847. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4393.

gruppen in substituierten Arylendiaminen arbeitete C. Bülow [1]). Er hatte früher gezeigt, daß im m-Toluylendiamin (I) das



p-Amid reaktionsfähiger ist als das o-Amid. Derartige Verhältnisse sind dann natürlich für die Bildung von Isomeren, Ringen u. s. w. ausschlaggebend. Neuerdings hat Bülow gemeinschaftlich mit G. List [2]) sich mit dem unsymmetrischen o-Toluylendiamin (II) beschäftigt und auch hier gefunden, daß das p-Amid stärker basisch ist als das m-Amid. So vereinigt sich die „stärkere" Gruppe zuerst mit Diacetbernsteinsäureester zu einem Pyrrolderivat. Nun trat die weitere Frage auf: Wie verhalten sich die beiden Amide, wenn keine zum Methyl, sondern wenn sie zueinander in para-Stellung stehen? Dieser Fall ist zunächst für das p-Toluylendiamin III durch Umsetzung mit Diacetbernsteinsäureester und darauf folgende Entamidierung dahin entschieden worden, daß das ortho-Amid hier eine stärkere Basizität besitzt als das para-Amid. Es bleibt nun weiter der Fall IV zu untersuchen, bei dem das ortho-Amid „sterisch" ungünstig für Reaktionen erscheint.

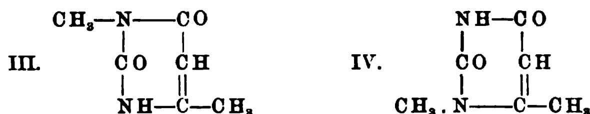
An die Isomerieverhältnisse der Methylharnsäuren hatte seinerzeit E. Fischer [3]) eine allgemeine Bemerkung von ähnlichem Charakter geknüpft, wie 1869 J. Wislicenus an die Milchsäureisomerie. Ich habe darauf hingewiesen, daß die Isomerieverhältnisse der Methylharnsäuren dadurch besonders verwirrt erscheinen, als E. Fischer und F. Ach für die als α-, δ- und ζ-Methylharnsäure bezeichnete Form das Methyl im Sinne der Formel I, R. Behrend und E. Dietrich aber im Sinne von II unterbrachten:



Neuerdings haben nun R. Behrend und R. Thurm [4]) nachgewiesen, daß bei den von ihnen für Beweisreaktionen gehaltenen Prozessen keine Umlagerungen stattfinden, daß aber das α-Dime-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2364. — [2]) Ibid. 35, 185, 681. — [3]) Jahrb. 9, 95 (1899). — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 323, 160.

thyluracil nicht, wie früher angenommen, der Formel III (1.4), sondern dem Schema IV (3.4) entspricht:



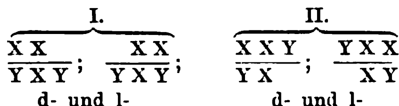
Der Übergang in die Methylharnsäure I beseitigt somit den Widerspruch gegen E. Fischers Annahmen und gibt ihnen sogar eine neue Stütze.

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

a) Optisch-aktive Körper.

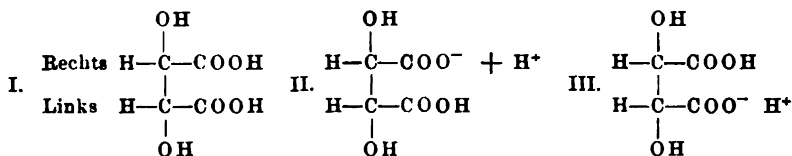
Am Schluß einer Betrachtung über die Stereoisomerie von alicyklischen Verbindungen kommt O. Aschan[1]) zu dem Schluß, daß die beiden Kampfersäuren (I) cis-, die beiden Isokampfersäuren (II) trans-Formen darstellen. In ihnen sitzen am Fünfring (C_5H_5) drei Methyle (X) und zwei Karboxyle (Y). Hieraus ergeben sich die Formen:



Als „optisch isomer" sollen künftig nur jene Formen bezeichnet werden, die Spiegelbildisomerie (van 't Hoff) aufweisen. Danach ist also d- mit l-Kampfersäure, aber nicht mit d- bezw. l-Isokampfersäure optisch isomer, ebenso d-Weinsäure mit l-Weinsäure, aber nicht mit Mesoweinsäure. Auf die nicht „optisch isomeren" Verhältnisse soll der Ausdruck „geometrische Isomerie" angewendet werden, für den Typus „Fumar-Maleïnsäure" aber der Ausdruck „aliphatische cis-trans-Isomerie". Ich glaube nicht, daß diese Bezeichnungen sich einbürgern werden. Eher könnte man den Begriff „optische Isomerie" belassen wie seither und die obige Spezialisierung durch „Antipodenisomerie" ausdrücken. Körper, die direkt durch Spaltung oder nach erfolgter Umlagerung in aktive Isomere umgewandelt werden, bezw. aus solchen durch Racemierung oder Umlagerung hervorgehen, sollten

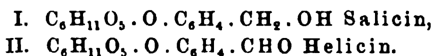
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3389.

im Kapitel „Optische Isomerie" bleiben. — Was die oben erwähnte Mesoweinsäure betrifft, in der die beiden asymmetrischen Systeme entgegengesetzte Anordnung aufweisen:



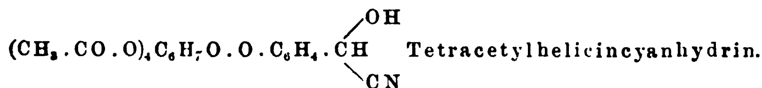
so hat neuerdings L. Marchlewski[1]) darauf hingewiesen, daß die gewöhnliche Interpretation der Inaktivität durch intramolekulare Kompensation (I) nicht mehr zulässig ist, wenn in dissoziierenden Medien, z. B. im Wasser, Ionenspaltung eingetreten ist. Dann muß man im Sinne der Bilder III und IV von intermolekularer Kompensation sprechen.

Das Problem der asymmetrischen Synthese haben E. Fischer und M. Slimmer[2]) gelöst, was von allgemeiner Bedeutung ist. E. Fischer hatte früher[3]) die Hypothese aufgestellt, daß die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkorns bezw. der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird und daß unter dem Einfluß der einmal bestehenden Asymmetrie auch die synthetische Umwandlung in Zucker sich asymmetrisch vollzieht. Hiernach müßte die Möglichkeit vorliegen, auch die chemische Synthese asymmetrisch zu gestalten. Man muß von einer optisch aktiven Substanz ausgehen, ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom eines inaktiven Körpers einführen, den ursprünglichen aktiven Rest wieder abspalten und dann einen optisch aktiven synthetischen Körper nachbehalten. Die Realisierung dieser Voraussicht wurde durch folgende Kombinationen erreicht: Das Glukosid des Salicylalkohols (I), das in den Rinden und Blättern der Weiden, Salix helix, vorkommt, wird bekanntlich zum Aldehyd II oxydiert:



I. $C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_4 . CH_2 . OH$ Salicin,
II. $C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_4 . CHO$ Helicin.

Das aktive Helicin wurde tetracetyliert und dann durch Addition von Blausäure der neue asymmetrische Kohlenstoff geschaffen:

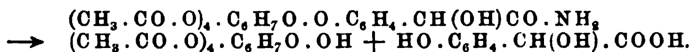


$(CH_3 . CO . O)_4 C_6H_7 O . O . C_6H_4 . CH\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix}$ Tetracetylhelicincyanhydrin.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4344. — [2]) Sitzungsber. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1902, S. 597—610. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3230.

Der neue, natürlich auch aktive Körper wurde ins Amid übergeführt und letzteres zu o-Oxymandelsäure gespalten:



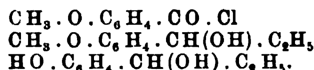
$$(CH_3.CO.O)_4.C_6H_7O.O.C_6H_4.CH(OH)CO.NH_2$$
$$\longrightarrow (CH_3.CO.O)_4.C_6H_7O.OH + HO.C_6H_4.CH(OH).COOH.$$

Diese letztere war optisch aktiv! Da aber der Drehwert $(\alpha)_D = +1{,}9^0$ nur klein war, wurde noch ein zweiter Weg eingeschlagen, indem Tetracetylhelicin durch successive Behandlung mit Zinkäthyl und Verseifung in das optisch aktive o-Oxyphenyläthylkarbinol



$$HO.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5 \quad [\alpha]_D = -9{,}83^0$$

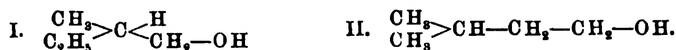
übergeführt wurde. Der Geruch und die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen vollkommen jenen des inaktiven Isomeren, das aus Methylsalicylsäurechlorid synthetisch hergestellt wurde.



$$CH_3.O.C_6H_4.CO.Cl$$
$$CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5$$
$$HO.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5.$$

Hierbei wirkte kein aktiver Glukoserest, wie oben, mit, und daher verlief die Synthese, wie gewöhnlich, symmetrisch d. h. es entstand das aus einer gleichen Zahl rechts- und linksdrehender Molekeln bestehende inaktive Gemisch.

W. Marckwald, der uns im Vorjahr[1]) den reinen aktiven Amylalkohol (I) kennen lehrte, hat nunmehr[2]) die Trennung der Amylalkohole des Fuselöls so weit durchgeführt, daß sowohl der aktive, als der „Isoamylalkohol" (II) in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen:



$$\text{I.}\ {CH_3 \atop C_2H_5}{>}C{<}{H \atop CH_2{-}OH} \qquad \text{II.}\ {CH_3 \atop CH_3}{>}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH.$$

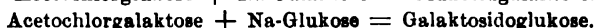
Es hatte sich nämlich herausgestellt, daß das Melassefuselöl eine höchst ergiebige Quelle für die Beschaffung des aktiven Alkohols ist. Die Baryumamylsulfate $(C_5H_{11}SO_4)_2Ba + 2H_2O$ beider Alkohole kristallisieren isomorph, bilden also eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, besitzen aber verschiedene Löslichkeit. Bei richtig geleiteter Kristallisation kann die Trennung der Salze vollständig und verhältnismäßig leicht durchgeführt werden. Pasteur hatte aus ihnen seinerzeit einen aktiven Alkohol von 74 Proz. erhalten. Die Trennung der Baryumsalze bewirkte Marckwald durch fraktionierte Kristallisation, indem die Mutterlauge der schwerer löslichen Fraktionen jedesmal zur Auflösung der nächst folgenden leichter löslichen Fraktion benutzt wurde. In dieser Weise wurde so lange fortgefahren, bis die Mutterlauge

[1]) Jahrb. 11, 113 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1595; 1602. —

der ersten Kristallisation sich als optisch inaktiv erwies. Bei 300 g Melassenfuselölalkohol war die Entmischung der Baryumsalze bereits eingetreten, als die Zahl der Fraktionen 10 betrug. Die schwerst lösliche Fraktion bestand aus reinem optisch inaktiven Salz, die am leichtest löslichen aus dem reinen aktiven Salz. Durch fortgesetztes Fraktionieren der dazwischen liegenden Kristallisationen ließ sich die Entmischung des Salzgemenges beliebig weiter fortsetzen.

Aus der Gruppe der Kohlenhydrate sind es nunmehr fast nur noch die Disaccharide und Glukoside, deren Synthesen ausgebaut werden. Wichtige Ausgangsmaterialien sind hierbei die Acetohalogenderivate der Monosen. Aus den Publikationen von E. Fischer und E. F. Armstrong[1]) entnehmen wir folgende neue Beobachtungen. Die Umsetzung der Acetylderivate findet relativ rasch statt, wenn man die Halogenwasserstoffsäure im flüssigen Zustand anwendet. Man kann dabei auch ein zweites Hydroxyl durch Brom substituieren: so wurde eine β-Acetodibromglukose erhalten. Ferner wurden Heptacetylchlormaltosen und Heptacetylchlorlaktosen gewonnen. Indem nun solche Acetochlormonosen auf die Natriumverbindungen von Hexosen zur Einwirkung kamen, entstanden Disaccharide:


Acetochlorglukose + Na-Galaktose = Glukosidgalaktose.


Acetochlorgalaktose + Na-Glukose = Galaktosidoglukose.


Acetochlorgalaktose + Na-Galaktose = Galaktosidogalaktose.

Diese neuen Disaccharide haben offenbar eine ähnliche Struktur wie die Glukoside, die glukosidartige Gruppe wird durch die Aldehydgruppe des Chlorkörpers gebildet. Sie bilden mit Phenylhydrazin Osazone, die durch ihre leichtere Löslichkeit in heißem Wasser von den Osazonen der Monosaccharide getrennt werden können. Von besonderem Interesse ist das Verhalten, das die folgende Tabelle illustriert. Der negative Ausfall des Versuchs ist durch — gekennzeichnet, die schon früher bekannt gewesenen Resultate sind eingeklammert:

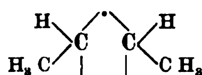
	Oberhefe	Unterhefe	Emulsin	Kefirlaktase
Milchzucker	(—)	(—)	(hydrolysiert)	(hydrolysiert)
Isolaktose	—	vergoren	—	hydrolysiert
Melibiose	(—)	(vergoren)	hydrolysiert	—
Galaktosidoglukose	—	vergoren	„	—
Glukosidogalaktose	—	„	„	—
Galaktosidogalaktose	—	—	„	—

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 833; 3144; 3153.

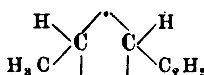
Nach obigem Befund und nach anderen Anzeichen erscheint es wahrscheinlich, daß die synthetische Galaktosidoglukose identisch ist mit der Melibiose, dem bekannten Spaltungsprodukt der Raffinose, alias Melitose oder Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$.

Leider hat die am nächsten liegende Kombination der Acetochlorglukose mit der Glukose bisher nur wenig befriedigende Resultate gegeben.

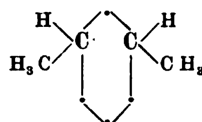
Optisch aktive Ringkohlenwasserstoffe hat nach bekannten Methoden aus den aktiven Ketonen über die Karbinole N. Zelinsky[1]) dargestellt. Es sind folgende gesättigte Repräsentanten (. = CH_2) beschrieben worden:



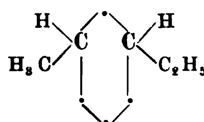
Siedp. 90,5 bis 91°
$[\alpha]_D = +1{,}78^0$



120,5 bis 121°
+ 4,34°



120°
etwa + 0,65°



148 bis 149°
— 2,9°

Diesen geringen Drehwerten stehen beträchtlich höhere gegenüber bei den ungesättigten Derivaten[2]). So betragen die $[\alpha]_D$-Werte für

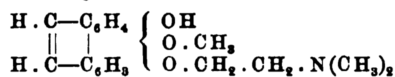
Methylcyklopenten	11,19° bezw. 21,83°
Methylcyklohexen	81,47° bezw. 30.30°
Dimethyl (1,3) cyklohexen	95°
Methyl(1)äthyl(3)cyklohexen	56,8°
Dimethyl(1,3)isopropyl(4)cyklohexen .	88,53°

Ein aktives Menthen = Dimethylisopropylcyklohexen mit $[\alpha]_D$ = etwa 115,5° hat vor einiger Zeit Tschugaeff[3]) isoliert. Es scheint hiernach, als ob der Zustand der Spannung, die in den ungesättigten ringförmig gebauten Molekeln bedeutend erhöht ist, mit dieser Zunahme der Asymmetrieäußerung zusammenhängt.

Noch in einer anderen Gruppe der aktiven Körper wird man bald über Vergleichsmaterial verfügen können. Freilich liegen dort — ich meine die Alkaloide — die Verhältnisse viel verwickelter. Es müssen also zunächst die Abbauprodukte geklärt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2681. — [2]) Ibid. 35, 2488. — [3]) Ibid. 32, 3332.

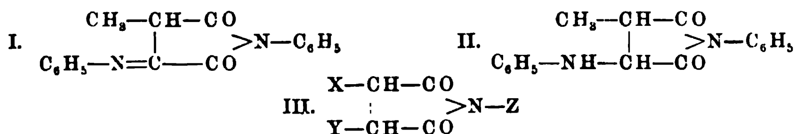
werden. Als ein Beitrag hierzu möge die Zusammenstellung der vier Methylmorphimethine gelten, die wir L. Knorr und J. Hawthorne[1]) verdanken. Die α-Form hatten Hesse und Grimaux seinerzeit aus Kodeïn-(= Methylmorphin)methylat beim Kochen mit Natronlauge erhalten. β entsteht aus α beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge[2]); γ gewannen Schryver und Lees[3]) aus dem Isokodeïnmethylat und nannten es Methylisomorphimethin. Es liefert ein viertes Isomeres, wenn man, analog wie auf α, alkoholisches Kali einwirken läßt. Aus dem Material bringen wir in der Reihe I die Schmelzpunkte der Morphimethine, in II die $[\alpha]_D$-Werte und zwar für α und β bei 17° in 99proz. Alkohol, für γ in Chloroform bei 20°, für δ in Methylalkohol bei 15°. Reihe III enthält die Schmelzpunkte, IV die $[\alpha]_D$-Werte der Benzoate und zwar für α bei 16°, β bei 17° in Wasser; γ und δ bei 15° in 99proz. Alkohol; V die Schmelzpunkte der Jodmethylate und VI ihre Drehwerte für α und γ bei 17° in Wasser, β bei 17° in 90proz. Alkohol, δ bei 15° in absolutem Methylalkohol. Die die Aktivität bedingenden asymmetrischen Kohlenstoffatome scheinen einem, nämlich dem reduzierten Sechserringe des Phenanthrens anzugehören:



			α	β	γ	δ
I	Morphimethine	F_p	118 bis 119°	134 bis 135°	166 bis 167°	111 bis 113°
II		$[\alpha]_D$	−212°	+438°	+64,6°	+256,6°
III	Benzoate . .	F_p	138°	157°	99 bis 103°	98 bis 108°
IV		$[\alpha]_D$	−112,8°	+254°	+41,3°	+181,1°
V	Jodmethylate	F_p	245°	gegen 300°	265°	282°
VI		$[\alpha]_D$	−127°	+233°	+34,7°	+151°

b) Optisch inaktive Körper.

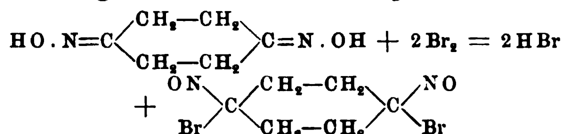
Die Reduktion des Anilidocitrakonanils, dem die Formel I erteilt wird, führt zu zwei stereoisomeren α-Anilidobrenzweinsäureaniliden (II)



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3010. — [2]) Ibid. 35, 3009. — [3]) Chem. Soc. Journ. 79, 563.

Schmelzp. 186,5 bis 187° bezw. Schmelzp. 134°, die in gleichen Mengen entstehen; sie sind im Gegensatz zum hochgelben Ausgangsmaterial farblos. F. Fichter und E. Preiswerk[1]) führen die Isomerie auf das Ring-cis-trans-Verhältnis zurück und meinen, es läge hier der erste Fall der Cis-trans-Isomerie bezüglich des „Diketopyrrolidinrings" vor. Dem ist aber nicht so, denn vom Schema III haben Bischoff und Voit[2]) isomere Imide ($Z = H$) der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren ($X = Y = CH_3$), sowie die Anile[3]) ($Z = C_6H_5$) beschrieben. Es existieren ferner die p-Tolile, die β-Naphtile[4]), sowie die beiden Anile ($Z = C_6H_5$) der Methylisoamylbernsteinsäure ($X = CH_3$; $Y = C_5H_{11}$) von W. T. Lawrence[5]).

Wenn aus dem Dioxim des p-Diketohexamethylens durch Einwirkung von Brom das Dibromprodukt entsteht:



so können zwei Formen auftreten: cis (I) und cis-trans (II)

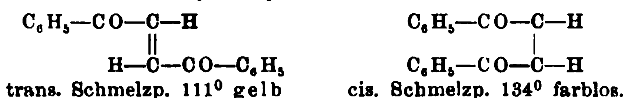


v. Piloty und H. Steinbock[6]) haben diese Voraussicht bestätigt gefunden. Die zuerst aus dem Oxim und dem Halogen erhältliche blaue Nitrosoverbindung (cis-trans) wurde in das Stereoisomere übergeführt. Dabei traten Erscheinungen auf, die an die Anhydrisierung der Maleïnsäure (cis-Form) erinnerten: die beiden Nitrosogruppen vereinigen sich bei der umgelagerten cis-Form miteinander zur farblosen Bisnitrosylverbindung. In heißem Eisessig wird diese intramolekulare Addition der Nitrosogruppen wieder gesprengt: es tritt Blaufärbung ein, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Daß der weißen Bisnitrosylverbindung eine dem blauen Nitrosokörper stereoisomere Form zu Grunde liegt, geht ferner daraus hervor, daß bei der Einwirkung von Halogen auf das Oxim beide Verbindungen nebeneinander entstehen, während die blaue Nitrosoverbindung von großer Beständigkeit ist. Jene in heißem Eisessig auftretende Blaufärbung konnte aber nicht festgehalten werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1626. — [2]) Ibid. 23, 642. — [3]) Vgl. K. Auwers, A. Oswald und J. F. Thorpe, Liebigs Ann. d. Chem. 285, 231, 233. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 231, 238. — [5]) Proc. Chem. Soc. 16, 156. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3101.

II. Typus der Äthylenbindung.

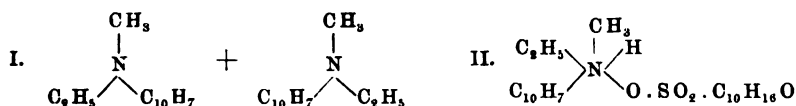
Die beiden Dibenzoyläthylene von C. Paal und H. Schulze[1]):



wurden von ihren Entdeckern nun näher charakterisiert[2]). Die Körper addieren sehr leicht Chlor- und Bromwasserstoff zu identischen Chlor- bezw. Bromdiphenacylen. In ihnen ist der Ketoncharakter bewahrt. Bei der Abspaltung des Halogenwasserstoffs mittels Alkaliacetat entsteht die trans-Form. Eine überraschend einfache Methode, die trans-Form wieder in die cis-Form überzuführen, wurde durch einen Zufall entdeckt. Die intensiv gelbe alkoholische Lösung der Transform wurde beim Bestrahlen durch direktes Sonnenlicht quantitativ entfärbt, ja sogar die darin ausgeschiedenen gelben Prismen gingen in die langen weißen Spieße der cis-Form über. Auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist die Natur des Lösungsmittels von einigem Einfluß. Wasser scheint keine Rolle zu spielen. Von anderweitigen durch das Sonnenlicht herbeigeführten cis-trans-Umlagerungen unterscheidet sich die eben beschriebene dadurch, daß kein katalytisch wirkender Körper (z. B. Jod) zugesetzt zu werden braucht.

III. Typus des asymmetrischen Stickstoffs.

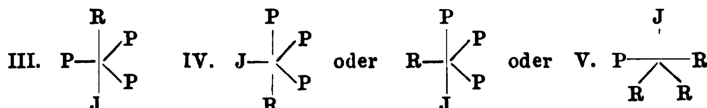
A. Reychler[3]) hat den Versuch gemacht, mit Hilfe des d-kampfersulfosauren Salzes das Methyläthyl-β-Naphtylamin in optische Isomere zu spalten. Wenn die inaktive Base (I) aus gleichen Molekeln einer rechts- und einer linksdrehenden Form bestehen würde:



müßten sich in den physikalischen Eigenschaften der Salze mit einer stereochemisch asymmetrischen Säure Unterschiede zeigen. Das war nicht der Fall: das Drehungsvermögen des d-Kampfersulfonats wurde nicht beeinflußt durch die Gegenwart des „asymmetrischen" Stickstoffs (II). Reychler nimmt daher für die quaternären Ammoniumsalze eine andere Konstitution an als für

[1]) Jahrb. 10, 144 (1900). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 168. — [3]) Bull. soc. chim. 27, 979.

die durch obiges Beispiel II vertretene Klasse der tertiären Salze. Er [1]) stimmt hierbei hinsichtlich der Fünfwertigkeit des Stickstoffs nicht mit der Anschauung von Behrend (III) überein, sondern neigt sich mehr der meinigen [2]) (IV) zu:

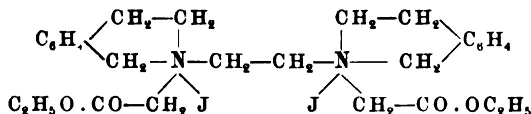


Sind P die ursprünglich mit dem N (im Schnittpunkte der Striche zu denken) verbundenen Radikale, so greift der Addend RJ nicht im Sinne Behrends die beiden Pole (III) an, sondern eine der Flächen des ebenen Systemes NP_3, zwingt den Stickstoff, zwei neue Affinitäten frei zu machen, die fähig sind, J und R zu binden. An der „Pyramidenformel“ (V) (Bischoff) nimmt Reychler eine Abänderung dahin vor, daß die Winkel JNP und JNR nicht immer untereinander gleich sind und 120° betragen, sondern daß sie ebenso wie die Entfernungen NJ, NP und NR von den Anziehungskräften abhängen, die zwischen dem Stickstoff und den Elementen bezw. Radikalen J, P, R wirken. Aus dieser Anschauungsweise werden sodann die Wedekindschen Isomeriefälle bei den Salzen der quaternären Ammoniumbasen [3]) erklärt. Der Versuch, letztere als struktur isomer zu erklären, gelingt nicht, denn Beobachtungen von A. Hantzsch und A. Horn [4]) lassen keinen Zweifel, daß in beiden Salzreihen des Phenylbenzylallylmethylammoniums



das echte „Allyl“ (I) und nicht das isomere Radikal wie in (II) vorhanden ist.

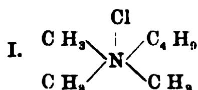
E. Wedekind hat inzwischen einen neuen Isomeriefall aufgefunden, als er gemeinsam mit R. Oechslen [5]) zwei asymmetrische Stickstoffe auf folgendem Wege erzeugte:
A. Äthylenjodid und Tetrahydroisochinolin-N-essigsäureäthylester,
B. Jodessigsäureäthylester und N-Äthylen-bis-tetrahydroisochinolin:

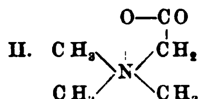


[1]) Bull. soc. chim. 27, 974. — [2]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1967. — [3]) Jahrb. 9, 114 (1899). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 883. — [5]) Compt. rend. 134, 1356.

Das Salz A ist beständig, Schmelzp. 168 bis 169° ohne Zersetzung; das Salz B aber ist ein unbeständiges gelbes kristallinisches Pulver, das bei 52° schmilzt und dabei eine Molekel Jodessigsäureäthylester abgibt.

Die Erklärung, die für die Isomerie der Tetraalkylammoniumsalze herangezogen wird, wie sie z. B. bei dem Chloroplatinat des Trimethylisobutylammoniumchlorids (I) nach Le Bel[1]) besteht:

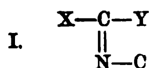


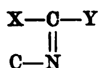


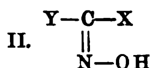
will R. Willstätter[2]) auch für die von ihm konstatierte Dimorphie des goldchlorwasserstoffsauren Betaïns (II) gelten lassen. Der Körper tritt in einer regulären (oktaëdrischen) und in einer rhombischen Form auf. Die erste wird durch Salzsäure in die zweite übergeführt: Versetzt man die Oktaëderskelette auf dem Objektträger mit einem Tröpfchen Wasser und einer Spur Salzsäure, so findet nach mehreren Minuten, während der Tropfen eintrocknet, die Umwandlung statt; die Kristalle zerspringen, stellenweise explosionsartig, und gehen in flache Blätter und Nadeln der doppelbrechenden Form über. Vielleicht sind auch die widersprechenden Angaben, die die Literatur über das Betaïnchloroplatinat enthält, auf die nämliche Ursache, wie sie für das Chloroaurat entwickelt wurde, zurückzuführen.

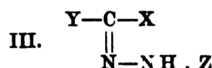
IV. Typus der Gruppe C=N.

Auf der Suche nach Isomeren der Formeln I, von denen im Gegensatz zu den häufig beobachteten Isomerieen der Oxime (II) und Hydrazone (III)





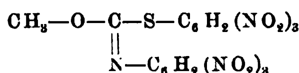
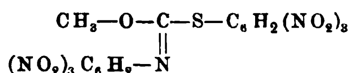




bisher keine sicher bestätigten existieren, hat J. C. Crocker[3]) folgenden Fund gemacht: Pikrylchlorid und Ammoniumthiocyanat liefern in alkoholischer Lösung Pikrimidopikrylthiokohlensäureester. Von den verwendeten Alkoholen: Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutyl-, lieferte der erstere zwei Körper, die für stereoisomer im Sinne der Formeln:

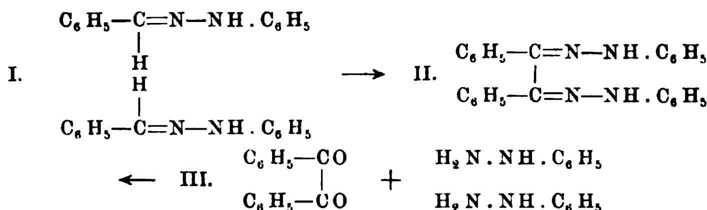
---

[1]) Compt. rend. 110, 144. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2700. — [3]) Journ. Chem. Soc. 81, 436.

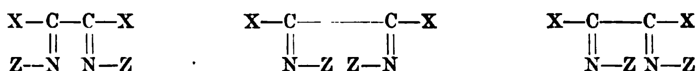



gehalten werden. Direkt entsteht die „β“-Form, feine Nadeln vom Schmelzp. 169°, die beim Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure zum Teil in die „α“-Form übergeht: goldgelbe Prismen vom Schmelzp. 158°. Im trockenen Zustande ist die α-Form beständig, Lösungsmittel aber führen sie, wenn auch langsam, vollständig in β über.

Eine interesante Beobachtung über Osazone machten H. Biltz und O. Amme[1]). Benzaldehydphenylhydrazone (I) werden in alkalischer, verdünnt alkoholischer Lösung beim Durchleiten von Luft zu Osazonen oxydiert, die meist nicht identisch, sondern stereoisomer sind mit den Osazonen, die man aus den Diketonen (III) mit Phenylhydrazin erhält:



Der Theorie zufolge, die sich bei den Oximen bewährt hat, müßten in diesen Fällen drei Isomere auftreten: „Anti“, „Syn“ und „Amphi“



In der vorliegenden Gruppe der Osazone sind mit einer Ausnahme stets nur zwei Formen beobachtet worden. Bei manchen Oxydationen gelang es, durch Variieren der Temperatur entweder die eine Form („α“ unterhalb 0°) oder die andere „β“ (bei Zimmertemperatur) zu erhalten. Diese Beobachtung gab auch Veranlassung, die Oxydation des Vanillinphenylhydrazons zu wiederholen. In der Tat entstand bei —5° eine neue, allerdings sehr unbeständige Form des Typus II (statt C_6H_5 ist $CH_3 . C_6H_3 . OH$ zu denken).

V. Typus der Gruppe N=N.

Bekanntlich werden bei den Diazotaten die Syn- (I) und Anti- (II) Formen:

---

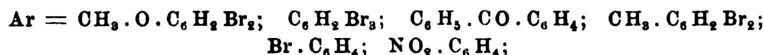
[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 321, 1.



unterschieden. Die aus den Antidiazotaten erhältlichen freien Wasserstoffverbindungen sind „tautomer“: bald Diazohydrate (III), bald primäre Nitrosamine (IV):



Diese „Tautomerie“ in eine „Isomerie“ überzuführen, ist in einigen Fällen A. Hantzsch und W. Pohl[1]) gelungen. Die Diazohydrate sind rein weiß, die Nitrosamine stets gelb. Erstere kuppeln viel rascher zu Azofarbstoffen als die letzteren und verhalten sich wie echte Säuren, letztere dagegen wie indifferente „Pseudosäuren“. Isolieren ließen sich die Diazohydrate:



$Ar = CH_3 . O . C_6H_2Br_2$; $C_6H_2Br_3$; $C_6H_5 . CO . C_6H_4$; $CH_3 . C_6H_2Br_2$; $Br . C_6H_4$; $NO_2 . C_6H_4$;

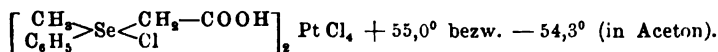
nur bei möglichst tiefer Temperatur, indem zu den Lösungen der Antidiazotate relativ starke Säuren hinzugefügt wurden und so das gesamte Diazohydrat auf einmal in Freiheit gesetzt und im festen Zustand fixiert wurde. Die Rückverwandlung der Nitrosamine in Diazohydrate ist nur durch Alkalien, also unter Vermittelung der Antidiazotate möglich.

VI. Typus des asymmetrischen Schwefels und Selens.

Während die Isomerie der beiden von N. Coos[2]) genauer studierten Selendilaktylsäuren (I) auf die beiden asymmetrischen



Kohlenstoffatome zurückzuführen ist, muß man für die Derivate der Selenetin-Gruppe (II) Asymmetrie des Selenatoms annehmen. Wie bei den Thetinen[3]) ist W. J. Pope, diesmal in Gemeinschaft mit A. Neville[4]), die „optische Spaltung“ mittels d-Bromkampfersulfosäure geglückt. Die Molelekulardrehung des Selenetinions (II) beträgt $\pm 60{,}6^0$ für Natriumlicht, die der Platinchloridderivate



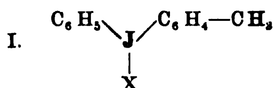
$\left[\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>Se<\begin{matrix}CH_2—COOH\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$ $+ 55{,}0^0$ bezw. $- 54{,}3^0$ (in Aceton).

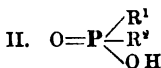
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2964. — [2]) Ibid. 35, 4109. — [3]) Jahrbuch 10, 151 (1900). — [4]) Proc. Chem. Soc. 18, 198—199.

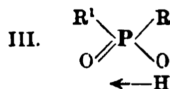
Auffallend war, daß aus den Salzen der d-Base mit d-Säure, der l-Base mit d-Säure, ferner aus dem ungespaltenen Methylphenylseleteniumbromid dasselbe optisch inaktive Methylphenylseleteniummerkurijodid erhalten wurde. Die aktiven quarternären Ammoniumbasen liefern bekanntlich aktive Merkurijodide. Versuche mit dem d-Methyläthylphenacylthetin von Smiles[1]) ergaben zunächst eine weit höhere Molekulardrehung: $[M]_D = \pm 61{,}1^0$, die etwa das dreifache des aus Smiles' Zahlen errechenbaren Wertes beträgt, und dann auch hier inaktive Merkurisalze. Es muß also ein spezifischer Unterschied zwischen den Ammoniumbasen einerseits und den Sulfonium- bezw. Selenoniumbasen anderseits existieren. Pope und Neville denken dabei an die Möglichkeit, daß in den Merkuriverbindungen Schwefel und Selen in den sechswertigen Zustand übergehen.

VII. Anderweitige Asymmetrietypen.

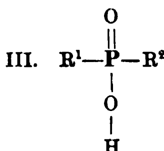
Aus den Versuchen über Jodoniumverbindungen (I), die der optischen Spaltung mit Bromkampfersulfosäure widerstanden, zieht H. Peters[2]) den Schluß, daß die drei Valenzen des Jods in einer Ebene liegen:

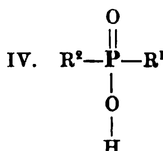


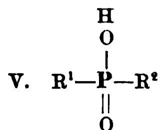




Die optische Spaltung mißlang ferner, wie R. M. Caven[3]) erfuhr, bei den Phosphorverbindungen des Typus II ($R^1 = NH.C_6H_5$; $R^2 = NH.C_6H_4.CH_3$ u. s. w.). Als Ursache der Inaktivität wird Racemisierung angenommen. Sie soll dadurch zustande kommen, daß von den beiden Antipoden III und IV





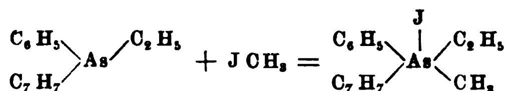


der eine, z. B. III durch Wanderung des Wasserstoffatoms im Sinne von V in den anderen übergeht. V ist nämlich identisch mit IV, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die Formel in der Ebene des Papiers um 180° dreht.

Schließlich sei noch auf die erste asymmetrische Arsoniumverbindung hingewiesen, die A. Michaelis[4]) dargestellt hat:

---

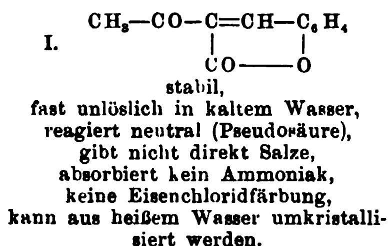
[1]) Jahrbuch 10, 151 (1900). — [2]) Journ. Chem. Soc. 81, 1350. — [3]) Ibid. 81, 1362. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 321, 159.



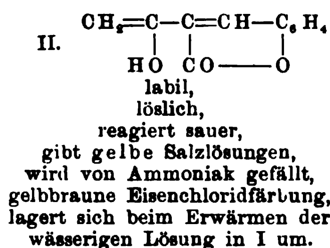
Das Phenyl-p-tolyläthylmethylarsoniumjodid, auf dem formulierten Wege erhalten, soll in alkoholischer Lösung eine schwache Drehung der Polarisationsebene gezeigt haben. Die Spaltung „in verschiedene racemische (?) Formen“ gelang aber nicht. Vielleicht hängt die Tatsache, daß die aus Wasser erhaltenen Kristalle anders schmelzen als die aus Alkohol gewonnenen, mit dem Vorhandensein einer Stereoisomerie zusammen.

Tautomerie.

Es mehren sich die Fälle, in denen die den beiden Formen, z. B. „Keto“ und „Enol“, entsprechenden Körper wirklich isoliert werden. So hat O. Widman[1]) Acetylkumarin (I) und Oxyvinylkumarin (II) dargestellt und miteinander verglichen:



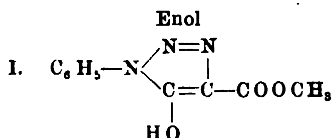
stabil,
fast unlöslich in kaltem Wasser,
reagiert neutral (Pseudosäure),
gibt nicht direkt Salze,
absorbiert kein Ammoniak,
keine Eisenchloridfärbung,
kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

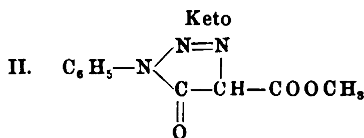


labil,
löslich,
reagiert sauer,
gibt gelbe Salzlösungen,
wird von Ammoniak gefällt,
gelbbraune Eisenchloridfärbung,
lagert sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung in I um.

Außerdem bestehen natürlich Unterschiede in Bezug auf die Löslichkeit in indifferenten Mitteln.

Ferner hat O. Dimroth[2]) die beiden Methylester der Phenyloxytriazolkarbonsäure isoliert und dasselbe Verhältnis wie bei den vorstehenden Isomeren gefunden: I. sauer, II. neutral.

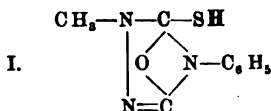


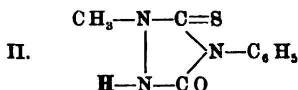


Ein etwas anderes Verhältnis zeigte sich bei den Urazolderivaten von M. Busch[3])

---

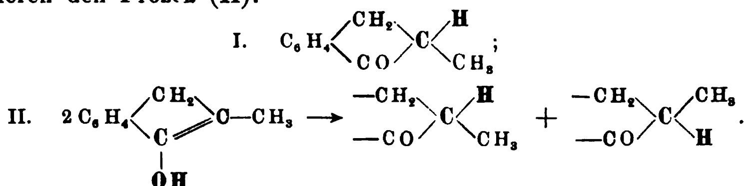
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1153. — [2]) Ibid. 35, 4041. — [3]) Ibid. 35, 975.





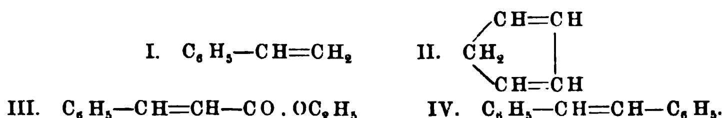
Die bei diesen beiden Formen beobachtete relativ größere Stabilität wird mit Recht darauf zurückgeführt, daß die Umlagerung hier eine größere Verschiebung in der Molekel erfordert, als in den obigen einfachen Keto-Enol-Verhältnissen: man beachte die große Entfernung der beiden Plätze des fettgedruckten H-Atoms.

Solche Umlagerungen können unter Umständen auch zur Racemisierung von optisch aktiven Verbindungen führen (vgl. oben S. 144). F. S. Kipping[1]) beobachtete, daß optisch aktives Methylhydrindon (I) bei gewöhnlicher Temperatur ganz aus der Ketoform besteht. Beim Sieden an der Luft tritt Racemisierung ein, die auch durch kleine Mengen Natriummethylat oder -karbonat in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich herbeigeführt wird. Verschiebungen des Wasserstoffatoms illustrieren den Prozeß (II):



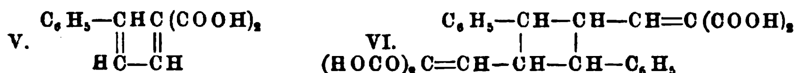
Polymerie.

Bei seinen Studien über Polymerisation gelang es A. Kronstein[2]) ein Zwischenprodukt zu fassen, das aus Styrol (I) entsteht und sich in Metastyrol überführen läßt. Auch bei anderen Polymerisationen tritt solch ein Zwischenprodukt auf. Es werden daher solche Polymerisationen als „mesomorphe" von den „euthymorphen" unterschieden, bei denen, wie bei der Bildung von Cyamelid aus Cyanursäure, der monomolekulare Körper, ohne seine Konsistenz zu ändern, den polymeren Körper ausscheidet. Neue Fälle der letzten Art wurden beim Cyclopentadiën (II) und beim Zimmtsäureäthylester (III) beobachtet:

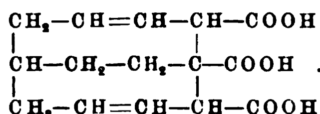


[1]) Proceed. Chem. Soc. 18, 34. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4150, 4153.

Auf den großen Einfluß, den die Lichtstrahlen bei diesen Vorgängen äußern, ist neuerdings wieder von G. Ciamician und P. Silber[1]) hingewiesen worden. Sie erhielten ein Bimeres des Stilbens (IV). Auch C. N. Riiber[2]) erkannte bei der Zimmtsäure, bei der gelben Cinnamylidenmalonsäure (V), die in die farblose Diphenylentetramethylenbismethylenmalonsäure (VI) übergeht, den Einfluß des Lichtes:

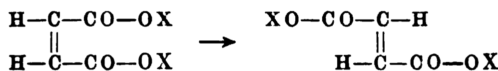


An einer einfachen Säure mit zwei Doppelbindungen, an der Vinylakrylsäure: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$, beobachtete O. Döbner[3]), daß sie beim Aufbewahren sowohl an der Luft als im Vakuum rasch ihren kristallinischen Habitus verliert und in ein amorphes Polymeres übergeht. Leichter als bei gewöhnlicher Temperatur findet die Polymerisation beim Erhitzen statt. Die Karboxylgruppen sind an diesem Prozeß nicht beteiligt. Für die so erhaltene Trisvinylakrylsäure wird die folgende Formel[4]) aufgestellt:



Umlagerungen.

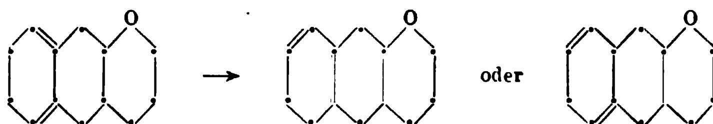
Nicht nur bei den Polymerisationen, auch bei Umlagerungen spielt bekanntlich oft das Licht die entscheidende Rolle. Übergänge der maleïnoiden in die fumaroide Form:



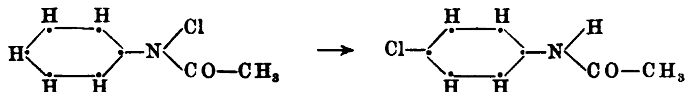
sind neuerdings auch für Körper mit größerem X beobachtet worden. So geht der Diphenyl- ($X{=}C_6H_5$) und der Dibenzyl- ($X{=}CH_2 . C_6H_5$)-Ester der Maleïnsäure beim Belichten der mit etwas Brom versetzten Chloroformlösung in die Transform über, nicht aber in einer mit Jod versetzten alkoholischen Lösung. Aus Maleïnsäure und Benzylalkohol wurde beim Erhitzen neben unveränderter Maleïnsäure der Fumarsäuredibenzylester erhalten[5]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4128. — [2]) Ibid. 35, 2908. — [3]) Ibid. 35, 1142. — [4]) Ibid. 35, 2538. — [5]) C. A. Bischoff und A. von Hedenström, ibid. 35, 4086.

Sonnenlicht führt, wie C. Montemartini[1]) nachwies, das feste Santonin in eine gelbe Modifikation von gleicher Molekulargröße über: Chromosantonin. Die Umwandlung erstreckt sich nicht allein auf das Santonin selbst, es liefert das Chromosantonin gefärbte Derivate, die, ebenso wie es selbst, in die farblosen Modifikationen durch wiederholtes Umkristallisieren zurückverwandelt werden können. Nach allem, was man aus den Reaktionen der beiden Körperklassen, die sich auch polaristrobometrisch unterscheiden, schließen kann, dürfte die Verschiebung von Doppelbindungen im reduzierten Naphtalinkomplex die Umlagerung charakterisieren:

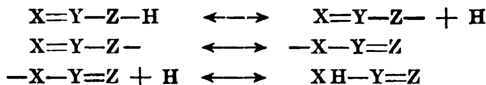


Sicherlich spielt bei all diesen Vorgängen auch die Katalyse eine Rolle. J. J. Blanksma[2]) hat die von Bender[3]) entdeckte Umwandlung von Acetylchloranilid in p-Chloracetanilid gemessen



Sowohl die Chlor- als die Bromverbindung sind im Dunkeln durchaus beständig. Der obige, als monomolekular erkannte Prozeß spielt sich also nur im Lichte ab und ist in essigsaurer oder alkoholischer Lösung der Bildung eines Katalysators zuzuschreiben, der eine beschleunigende Wirkung ausübt. Letztere kann durch Zusatz geringer Mengen Natriumkarbonat oder -acetat verhindert werden.

Über den Mechanismus der einfachen „desmotropen“ Umlagerung haben sich A. Lapworth und A. C. O. Hann[4]) ausgesprochen:

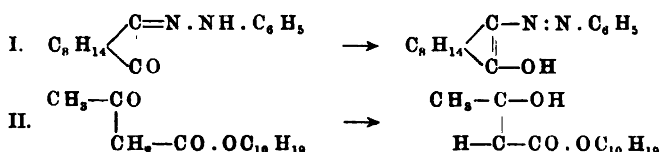


Die Ketone werden in Übereinstimmung mit Thiele und Vorländer als schwach ionisiert angenommen. Nach Brühl müßten Basen die Umlagerung beschleunigen, Säuren sie verzögern, der Gleichgewichtszustand muß unabhängig sein von katalytischen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 32, I, 325—366. — [2]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas 21, 366. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2273. — [4]) Journ. Chem. Soc. 81, 1508.

Agentien, aber abhängen von den Dissoziationskonstanten und von den Geschwindigkeiten. Dies trifft bei manchen „isodynamischen" Paaren, wie Nitro- und Isonitrokampfer, sowie beim Kampferchinonhydrazon (I) auch zu, aber Acetessigsäurementhylester (II) verhält sich anders:

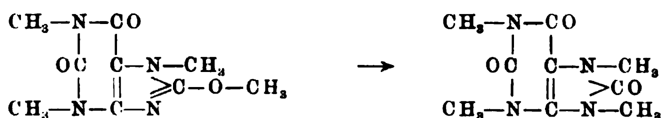


Er ist gegen katalytische Reagentien sehr empfindlich. Es existieren also offenbar zwei Klassen von Desmotropisierungen. Die beschleunigende Einwirkung der Säuren kann man erklären, wenn man annimmt, daß die Ketoformen auch als Basen reagieren können. Es wird noch vieler messender Versuche bedürfen, ehe wir zu einer klaren Darstellung dieser Wasserstoffwanderungen kommen. Einige charakteristische Fälle von „Platzwechsel" sollen dieses Kapitel noch illustrieren.

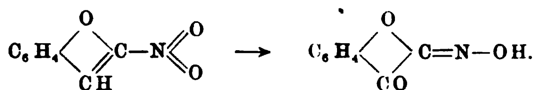
W. Wislicenus und H. Körber[1]) haben cyklische Laktone aus cyklischen Imidoäthern erzeugt:



So gab Methoxykaffeïn im Rohre bei 200° die Tetramethylharnsäure:



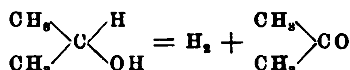
Einen eigentümlichen Übergang zeigte das 1-Nitrokumaron, aus dem R. Störmer und B. Kahlert[2]) durch Einwirkung von Natriumalkoholat das Isonitrosokumaranon erhielten:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1991. — [2]) Ibid. 35, 1640.

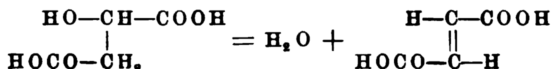
Abspaltungen.

Aus der Fortsetzung[1]) der Studien von W. Ipatiew über pyrogenetische Kontaktreaktionen sei hervorgehoben, daß Isobutylalkohol bei Gegenwart von Eisen, Zink oder Messing im Glasrohr bei etwa 650° bis zu 70 Proz. Isobutylaldehyd liefert, auch Gärungsamylalkohol, Benzylalkohol, Allylalkohol geben die ihnen entsprechenden Aldehyde. Methylalkohol erwies sich als relativ beständig, Isopropylalkohol, der bei 840 bis 850° im Glasrohr noch wenig zersetzt wurde, lieferte bei Anwesenheit von Messing schon gegen 620° fast quantitativ Aceton und Wasserstoff:

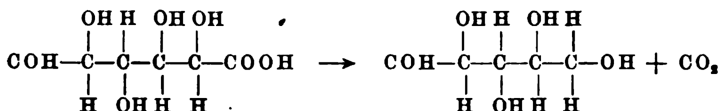


Wird so durch Metallkontakt hauptsächlich aus den Alkoholen Wasserstoff abgespalten, so gibt das Material der Graphittiegel Wasser und Olefine. Äthylalkohol lieferte bei 600° ziemlich glatt Äthylen, Methylalkohol, aber hauptsächlich Methan und Wasserstoff neben Kohlenoxyd.

Eine eigentümliche Wasserabspaltung vollzog der Bacillus fluorescens liquefaciens, der sonst stark reduzierende Eigenschaften aufweist, Äpfelsäure aber in Fumarsäure verwandelte[2]):



Der genannte, von Flügge entdeckte Bazillus ist überall da anzutreffen, wo Eiweißsubstanzen der Zersetzung anheimfallen, besonders auch in Flußwässern. Eine andere Art von Fäulnisbakterien, die als Mischkultur aus gehacktem Fleisch gewonnen wurde, führte zu einem neuen Typus einer physiologisch wichtigen Reaktion: zur Abspaltung von Kohlensäure. Während sonst Fäulnisbakterien bekanntlich Phenole oder Amine liefern, haben E. Salkowski und C. Neuberg[3]) beobachtet, daß die erwähnte Kultur d-Glukuronsäure in l-Xylose verwandelt:

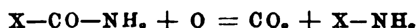


Bemerkenswert ist hierbei einmal, daß die in den Nukleoproteïden tierischer Organe vorkommende Pentose gleichfalls l-Xylose ist und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1047, 1057; vergl. Jahrbuch II, S. 131 (1901). — [2]) O. Emmerling und O. Reiser, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 700. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 261.

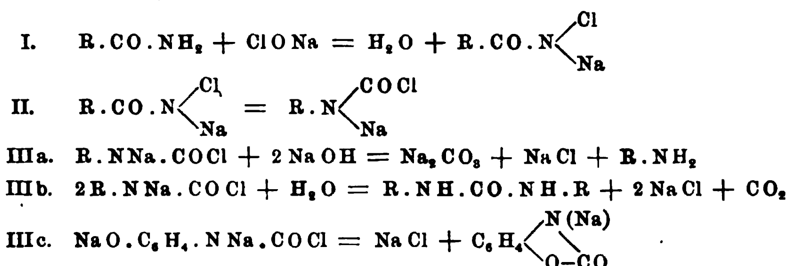
dann, daß hier zum ersten Male das biologisch wichtige Problem gelöst ist, von einem rechtsdrehenden zu einem linksdrehenden Körper zu gelangen auf einem Wege, der mit den natürlichen Vorgängen die weiteste Analogie aufweist.

Die Abspaltung von Kohlensäure auf rein chemischem Wege, durch die oxydierende Wirkung der Hypobromide, führt bekanntlich nach A. W. Hofmanns schöner Entdeckung von den Säureamiden zu den Basen:



$$X{-}CO{-}NH_2 + O = CO_2 + X{-}NH_2$$

Von diesem Prozeß macht ja heutzutage die Farbstofftechnik bei der Darstellung der Zwischenprodukte für die Indigofabrikation weitgehenden Gebrauch. C. Gräbe und S. Rostovzeff[1]) denken sich den Vorgang in drei Phasen zerlegt:



I. $R.CO.NH_2 + ClONa = H_2O + R.CO.N{<}^{Cl}_{Na}$

II. $R.CO.N{<}^{Cl}_{Na} = R.N{<}^{COCl}_{Na}$

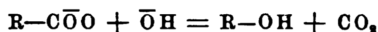
IIIa. $R.NNa.COCl + 2\,NaOH = Na_2CO_3 + NaCl + R.NH_2$

IIIb. $2\,R.NNa.COCl + H_2O = R.NH.CO.NH.R + 2\,NaCl + CO_2$

IIIc. $NaO.C_6H_4.NNa.COCl = NaCl + C_6H_4{<}^{N(Na)}_{O-CO}{>}$

Für die letzten drei Schemata werden Beispiele gebracht, außerdem darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten bei Verwendung von Hypochloriten meist größer sind als bei Anwendung von Hypobromiten, da letztere infolge ihrer Unbeständigkeit größtenteils zersetzt sind, wenn man die Lösungen nicht frisch darstellt.

Von besonderem Interesse erscheint die elektrolytische Abspaltung von Kohlensäure, die nach H. Hofer und M. Moest[2]) zu Alkoholen führt:



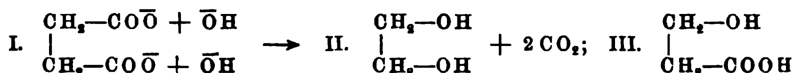
$$R{-}C\overline{O}O + \overline{O}H = R{-}OH + CO_2$$

Schon vor 50 Jahren hatte H. Kolbe[3]) die Elektrolyse des Kaliumacetats gründlich aufgeklärt: Neben Kohlendioxyd und Äthan entstehen unbedeutende Mengen von Kohlenoxyd, Methylacetat, Äthylen, vielleicht Methyläther, Ameisensäure und Ameisensäuremethylester. Übersehen aber wurde der Methylalkohol. Dieser wurde von den oben genannten Autoren zuerst beobachtet als ein Gemenge von Natriumacetat und -perchlorat der Elektrolyse unterworfen wurde. Wie letzteres Salz wirken auch

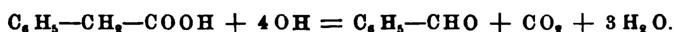
---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2747. — 2) Liebigs Ann. d. Chem. 323, 284. — 3) Ibid. 69, 279.

Chlorate, Sulfate und namentlich Karbonate und Bikarbonate. Da nun bei der Elektrolyse des Kaliumacetats ohne Diaphragma in kürzester Zeit der Elektrolyt sich an kohlensauren Salzen anreichert, so muß auch bei der gewöhnlichen Anordnung der Elektrolyse Methylalkohol aus essigsaurem Salz entstehen. Hofer und Moest wiesen dies denn auch unzweifelhaft nach und zeigten ferner, daß man aus Propionat Äthyl-, aus Butyrat Propyl-, aus Isobutyrat Isopropylalkohol gewinnen kann. Bernsteinsaures Natrium (I) aber ergab nicht das erwartete Äthylenglykol (II), sondern Hydrakrylsäure (III):



In dem von M. Moest[1]) genommenen Patent ist ferner beschrieben die Gewinnung von Aceton aus Natriumisobutyrat und von Benzaldehyd aus phenylessigsaurem Natrium:

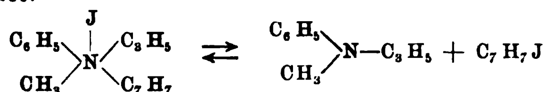


Noch einige Abspaltungen vom Stickstoff seien in diesem Jahre aufgeführt. J. von Braun hat früher[2]) die Umsetzung des Bromcyans mit tertiären Aminen im Sinne der folgenden Gleichung aufgeklärt:



Diese Reaktion ist nach J. v. Braun und R. Schwarz[3]) in Bezug auf die Intensität und die Art ihres Verlaufes an bestimmte Gesetzmäßigkeiten gebunden: 1. Die Intensität der Reaktion nimmt mit zunehmender Länge der Ketten R_1, R_2, R_3 ab, Phenyl drückt ganz bedeutend herab, Allyl oder Isopropyl (Kettenzweige) dagegen nicht. 2. Die Reihe der relativen Leichtigkeit der Abspaltung ergibt: Allyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl. Das Benzyl geht allen mit Ausnahme des Allyls voran. Auch hier zeigt sich also die anderweitig beobachtete große „Beweglichkeit" der letztgenannten Reste.

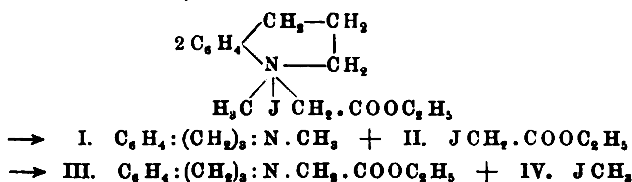
Einfache und „Doppeldissoziationen" bei quaternären Ammoniumverbindungen haben E. Wedekind und R. Oechslen[4]) beobachtet:



---

[1]) D. R.-P. Nr. 138442. — [2]) Jahrb. 10, 170 (1900). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1279. — [4]) Ibid. 35, 766, 1075.

Hier wird in der Hitze (und zwar aus den beiden stereoisomeren Jodiden) nicht das Allyl, sondern das Benzylradikal eliminiert. Doppeldissoziation zeigen die Methyltetrahydrochinolinium-jodidessigsäureäthylester:

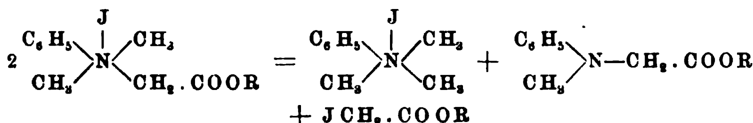


$$2\,C_6H_4\langle CH_2-CH_2,\ N(H_3C)(J)(CH_2.COOC_2H_5)-CH_2\rangle$$

$$\rightarrow \text{I. } C_6H_4:(CH_2)_3:N.CH_3 + \text{II. } JCH_2.COOC_2H_5$$

$$\rightarrow \text{III. } C_6H_4:(CH_2)_3:N.CH_2.COOC_2H_5 + \text{IV. } JCH_3$$

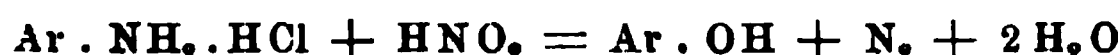
Von diesen Spaltstücken haben Jodmethyl (IV) und N-Methyltetrahydrochinolin (I) ausgesprochene Tendenz, sich wieder miteinander zu verbinden, während II und III sich indifferent einander gegenüber stehen. Auf einem analogen Prozeß der Abspaltung und Wiedervereinigung beruht die Veränderung, die beim Schmelzen des Dimethylphenylammoniumjodidessigesters eintritt:



$$2\,(C_6H_5)(CH_3)N(J)(CH_3)(CH_2.COOR) = (C_6H_5)(CH_3)N(J)(CH_3)(CH_3) + (C_6H_5)(CH_3)N-CH_2.COOR + JCH_2.COOR$$

Das vergleichende Studium verschiedener Kombinationen ergab, daß beim Schmelzen nur solche Salze durch Doppeldissoziation umgewandelt werden, die leicht bewegliche Atomgruppen enthalten, von quaternären Salzen nur Abkömmlinge des Methyls.

Über die bekannte Spaltung der Diazoniumsalze durch Wasser bezw. die Umsetzung



$$Ar.NH_2.HCl + HNO_2 = Ar.OH + N_2 + 2\,H_2O$$

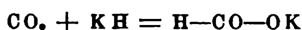
hat H. Euler[1]) Versuche angestellt. Er kam zu Resultaten, die nicht für die „Syndiazo"-Hypothese von Hantzsch sprechen. Hier müssen wir uns damit begnügen, anzugeben, daß für die Messung der fraglichen Reaktion sowohl die volumetrische als auch die titrimetrische Methode ausreichend genaue Resultate gibt, daß die Geschwindigkeit der Phenolabspaltung vom Druck, von der Konzentration der Wasserstoffionen und zugesetztem Neutralsalz (bis zu 1 norm. Lösungen) und von der Natur des Anions unabhängig ist. In wässerig-alkoholischer Lösung verändern schon geringe Mengen von freier Säure Art und Geschwindigkeit der Zersetzung. Bei der Phenolspaltung zersetzt sich vermutlich das Diazoniumsalz selbst, keine Diazoverbindung. Von den Substituenten im Benzolkern: CH_3, COOH, OCH_3, Cl und Br ver-

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 325, 292.

ringern sämtliche, mit Ausnahme von CH_3 in Ortho- und Meta-Stellung die Zersetzungsgeschwindigkeit[1]). — J. C. Cain und F. Nicoll[1]) haben dagegen einen größeren Einfluß des Paramethyls auf die Beständigkeit des Systems gefunden.

Additionen.

Unter den verschiedenen Hydrierungen, die wieder durchgeführt wurden, erscheinen zwei bemerkenswert. H. Moissan[2]) hat Kohlensäure in Formiat verwandelt:



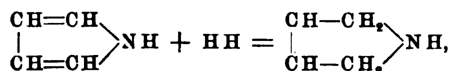
$$CO_2 + KH = H—CO—OK$$

Bei — 80° wirkt Kohlensäure auf Kaliumhydrür nicht ein, erst bei 15° beginnt die Reaktion, die auch bei 225° durchgeführt werden kann; erhitzt man aber auf 450°, so bekommt man Polymerisationsprodukte. Auch Kohlenoxyd wird von Kaliumhydrür in Formiat verwandelt, wobei sich Kohlenstoff ausscheidet



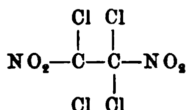
$$2CO + KH = H—CO—OK + C.$$

Statt Kaliumhydrür kann auch Natriumhydrür verwendet werden. Will man Pyrrole in ihre Dihydroprodukte verwandeln:

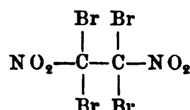


so kann man sich nach M. Dennstedt[3]) des elektrischen Stromes bei Gegenwart von Mineralsäuren bedienen. Man muß sehr verdünnte Säure und die Base im Überschuß anwenden, außerdem durch starke Bewegung dafür sorgen, daß das ungelöst bleibende Pyrrol in Suspension bleibt. Die Ausbeute an hydrierten Basen wird fast quantitativ.

Eine glatte Addition von Nitrogruppen mittels reinem Stickstoffdioxyd erzielte H. Biltz[4]) beim Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen:



Zersetzungsp. 143 bis 144°



Zersetzungsp. 154 bis 156°

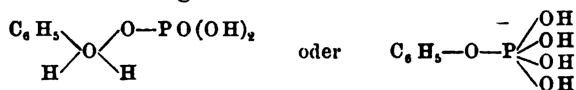
Am Tetrajodäthylen[5]) war bei der analogen Einwirkung Jod substituiert worden. Die Erklärung ist einmal darin zu

---

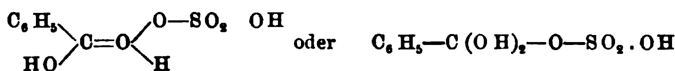
[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 1412. — [2]) Compt. rend. 134, 261; Bull. soc. chim. 27, 1148. — [3]) D. R.-P. Nr. 127086. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1528. — [5]) Ibid. 30, 1209.

suchen, daß Chlor und Brom fester am Kohlenstoff haften als Jod, dann aber auch darin, daß die ersteren Elemente weniger Raum beanspruchen als Jod: es existiert ja auch Hexachlor- und Hexabromäthan, nicht aber Hexajodäthan.

Ein Fortschritt in der Betrachtung des gegenseitigen Verhältnisses der Molekeln untereinander ist zu erwarten, wenn die sogenannten „Doppelverbindungen" oder „Molekularverbindungen" systematischer als seither erforscht werden. Material ist ja reichlich vorhanden und strömt fortwährend frisch zu. So beobachteten S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]), daß Schwefelsäure sich mit einer großen Anzahl organischer Säuren verbindet, aber auch an Aldehyde und Ketone sich addiert. Weiterhin wurden Additionsprodukte von Phosphorsäure mit Phenolen und von organischen Säuren unter sich beschrieben. Manchmal bleiben die Additionen aus, was auf sterische Verhältnisse zurückgeführt werden soll. Für die „Konstitution" der Additionsverbindungen kommen zwei Auffassungen in Betracht:



Phenolphosphorsäure

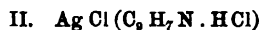


Benzoeschwefelsäure

In den ersten Formeln ist vierwertiger Sauerstoff das Bindeglied.

Zu den „Doppelsalzen" der Chloride, von denen ja die Chloroaurate und Chloroplatinate, ferner die Merkuriverbindungen so vielfach angewendet werden zur Charakterisierung von Basen, sind neuerdings auch einige interessante Verbindungen des Silberchlorürs und des Thalliumchlorids gekommen. Erstere hat C. Renz[2]) aus Pyridin (I) und aus Chinolin (II) erhalten:


I. $AgCl(C_5H_5N.HCl)_2$


II. $AgCl(C_9H_7N.HCl)$

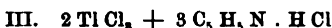
Die Körper sind farblos und gegen Licht beständig; bei gewöhnlicher Temperatur sind sie haltbar. Die erstere Verbindung wird von Äther, die letztere von Amylalkohol, Wasser und Alkohol zersetzt.

Die von Renz[3]) erhaltenen Thalliumchloridverbindungen weichen in ihrem Typus von den bekannten Salzen R. D. Meyers[4]) ab. Die letzteren Typen:


I. $TlCl_3 + C_5H_5N.HCl$ und II. $TlCl_3 + 3C_5H_5N.HCl$

[1]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas 21, 349. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1954. — [3]) Ibid. 35, 1110, 27, 69. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 347.

entstanden in wässerig-salzsaurer bezw. ätherischsalzsaurer Lösung. Das Salz von Renz aber:



$$\text{III.}\quad 2\,TlCl_3 + 3\,C_5H_5N\,.\,HCl$$

wurde durch Zusammengießen der salzsauren Lösungen der Komponenten erhalten und auch aus dem Produkt gewonnen, das Pyridin mit einer alkoholischen Lösung von Thalliumchlorid erzeugt:



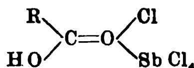
$$2(TCl_3 + 3\,C_5H_5N) + 6\,HCl = 2\,TlCl_3 + 3\,C_5H_5N\,.\,HCl + 3\,C_5H_5N\,.\,HCl$$

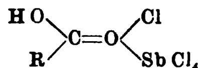
Renz hat die Gruppe nunmehr folgendermaßen vervollständigt (die erste Zahl bedeutet TCl_3):

1 : 1 Pyridin (Meyer); Atropin, Hyoscyamin, Chinin.
1 : 2 Diäthylamin (Meyer), Chinolin, Kampfylamin, Cinchonin, Kokaïn, Strychnin.
1 : 3 Pyridin, Anilin, Äthylamin (Meyer); Chinolin, Piperidin.
2 : 3 Pyridin.

Außer den Kombinationen des Thalliumchlorids mit den Chlorhydraten sind auch solche des Jodids mit Jodhydraten beschrieben. Größtenteils fallen die Salze gut aus, kristallisieren ganz hervorragend, zeigen verschiedene Löslichkeit und können wohl zur Charakterisierung der Basen dienen.

Aus dem von A. Rosenheim und W. Löwenstamm[1]) gelieferten Material über die Verbindungen des Antimonpentachlorids mit organischen Säuren geht hervor, daß die Anzahl der addierten Molekeln mit der Zahl der Karboxylgruppen zusammenhängt, daß erst bei höherer Temperatur chemische Umsetzung zu Antimonoxychlorid und Säurechlorid eintritt. Enthält die Säure „ein besonders leicht ersetzbares“ Wasserstoffatom, so tritt ein Substitutionsprodukt $R.SbCl_4$ auf. Als „Struktur“formel käme für diese „Molekular“verbindungen der folgende Ausdruck in Betracht:





Also auch hier vierwertiger Sauerstoff, der eigentlich zu „Cis-trans-Isomerie“ Veranlassung geben könnte.

Substitutionen.

Die befriedigende „Erklärung“ der Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen ist noch nicht gefunden. D. Vorländer[2]) meint, daß Metasubstitution eintritt, wenn ein un-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3377; 35, 1115. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 320, 122.

gesättigtes Atom in direkter Bindung mit dem Kern steht. Dies stimmt aber nicht, wie B. Flürscheim[1]) nachgewiesen hat. Nach Meta orientieren die sub I, nach Para und Ortho die sub II aufgeführten Körper:

I. $C_6H_5 . CHCl_2$; $C_6H_5 . CCl_3$; $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$ u. a.
II. $C_6H_5 . CH:CH . COOH$; $C_6H_5 . CH:CH . NO_2$; $C_6H_5 . N:N . C_6H_5$.

Von den andern in Betracht kommenden Hypothesen erscheint die von Armstrong[2]) entwickelte noch die plausibelste. Nach ihr tritt Ortho- und Para-Substitution dort ein, wo „Residualaffinitäten" der Substituenten wirken. Indem nun Flürscheim die Auffassung von Werner[3]) über das Wesen der Affinität zu Grunde legt, kommt er zu folgender Darstellung: Jedes Atom besitzt ein Affinitätsmaximum, von seinem Zentrum aus strahlt die Affinität gleichmäßig nach der Oberfläche aus. Wird durch eine am Kohlenstoff sitzende Gruppe viel Affinität in Anspruch genommen, so bleibt für die andern an das gleiche Atom gebundenen nur wenig übrig und umgekehrt. Alle Gruppen, bei denen die Affinität des direkt am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientieren nach Meta (I), wo aber jenes Atom noch freie Affinität aufweist (ungesättigt ist) tritt Orientierung nach Ortho oder Para (II) ein:

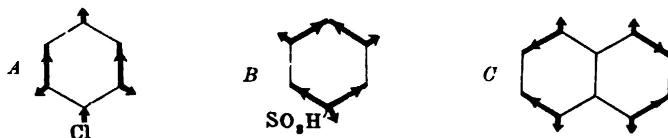
I.	II.
$—SO_3H$	Cl; Br; J;
$—CN$	$—NH . NO_2$
$—NO_2$	$—N:N—$
$—NH_3 . O . SO_3H$	$—N\overset{O}{—}N—$
$—NH_3 . O . NO_2$	$—NH . CO . CH_3$
$—CO . CH_2Br$	$—NH . CO . NH_2$
$—CH(NH_2) . COOH$	Alkyle;
$—CO . NH . CH_2 . COOH$	$—CH_2Cl$
$—CF_3$	$—CH_2 . COOH$
$—SO_2 . C_6H_5$	$—CH_2 . CH_2 . COOH$
$—CH_2 . N(C_2H_5) . C_6H_5$	$—CH_2 . CH(OH) . COOH$
$—CH—N—O—OH$ (CH und N verbunden)	und andere mit CH_2
$—CHO$	$—CH(HSN) . CH_2 . SCN$
$—COOH$	$—CH:CRR_1$
$—CO . CH_3$;	$—C_6H_5$
	$—OH$
	$—OPO(OH)_2$
	$—SR$;

III. $—CHCl_2$ und $—CCl_3$ orientieren bei der Nitrierung nach meta, bei der Chlorierung nach para.

Haftet ein Substituent, wie z. B. Halogen oder Hydroxyl, fester an einem Benzolkern als Wasserstoff, so kann das betreffende

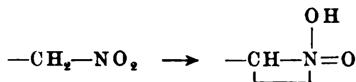
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 321. — [2]) Journ. Chem. Soc. 51, 259. — [3]) Jahrb. I, S. 135 (1891).

Kohlenstoffatom an die benachbarten C-Atome weniger Affinität abgeben, als wenn es mit Wasserstoff verbunden wäre: die Ortho-Atome haben daher freie Affinität, mit der sie wieder die Meta-Atome fester binden, so daß die letzteren weniger für das Atom übrig behalten und dieses infolgedessen auch freie Energie hat. Tritt ein neuer Substituent an die Molekel heran, so wird er von den Stellen größter freier Affinität (o- und p-Atome) angezogen, lagert sich dort an, und unter Abspaltung von H_2O oder HX erfolgt dann die Bildung des Disubstitutionsproduktes. Haftet aber der erste Substituent schwach am Benzolkohlenstoff, weil das bindende Elementaratom seinerseits stark von anderen Elementen beansprucht wird (z. B. $-SO_3H$), so wird jenes C-Atom seine C-Nachbarn sehr stark binden und diese daher die Meta-Atome schwach: an letzteren erfolgt sodann die Substitution. Man kann dies durch folgende Illustrationen etwas deutlicher machen:



Die starken Striche zeigen die starken Bindungen und die freien Affinitäten, die Pfeile, die von dem Substituenten aus sich fortpflanzenden Kraftwirkungen an. Die Substitution ist somit immer an drei Stellen begünstigt: in *A* (Chlorbenzol) bei 2.4.6, in *B* (Benzolsulfosäure) bei 1.3.5. Substitution in 1 bedeutet natürlich, daß der ursprüngliche Substituent abgespalten wird. Beim Naphtalin (*C*) hat jedes der C-Atome, die beiden Kernen gemeinsam sind, drei Ortho-C abzusättigen; von den übrigen hat jedes nur zwei Ortho-C zu binden. Folglich können die mittleren C-Atome an die α-C nicht so viel Affinität abgeben, wie die α-C an die mittleren Atome: die α-C müssen daher freie Affinität besitzen und jede Substitution erfolgt in α [1]).

Eine einzige Gruppe macht Schwierigkeit. Es ist dies der Komplex:



für den aus hier nicht weiter zu berührenden experimentellen Gründen das zweite Schema aufgestellt wird.

Von einzelnen Fortschritten bei Substitutionsreaktionen mögen die folgenden erwähnt werden:

---

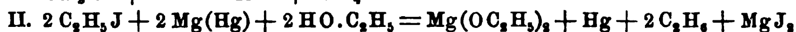
[1]) Vgl. J. Thiele, Liebigs Ann. d. Chem. **306**, 138.

Seyewetz und Biot[1]) benutzen zum **Chlorieren** aromatischer Kohlenwasserstoffe die Zersetzung des Bleisuperchloridammoniums —$PbCl_4 . 2 NH_4 Cl$— in der Hitze. Es wurde bei 150° im Rohr Chlorbenzol, o-Chlortoluol, o-Chlor-p-Xylol, α-Chlornaphtalin und α-Tetrachloranthracen gewonnen.

Die Resubstitution des Chlors bezw. Jods durch Wasserstoff bewirkt H. Moissan[2]) mittels Kaliumhydrür bei 180 bis 200° (I), L. Meunier[3]) mittels Magnesiumamalgam und absolutem Alkohol (II):



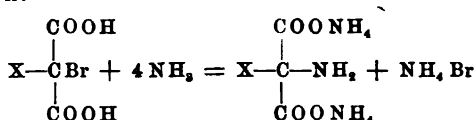
I. $CH_3Cl + KH = KCl + CH_4$



II. $2 C_2H_5J + 2 Mg(Hg) + 2 HO.C_2H_5 = Mg(OC_2H_5)_2 + Hg + 2 C_2H_6 + MgJ_2$

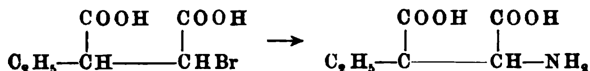
Das in der letzten Gleichung figurierende Magnesiumäthylat liefert mit trockenem Chlor Aldehyd.

Die Substitution von Chlor oder Brom durch Ammoniak kann mitunter abnormal verlaufen[4]). Normal entstehen Aminomalonsäuren:



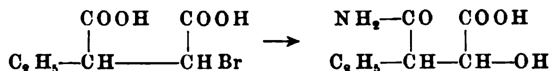
$$X—C(COOH)_2Br + 4 NH_3 = X—C(COONH_4)_2—NH_2 + NH_4Br$$

Normal gibt so die niedriger schmelzende Bromäthylbernsteinsäure eine homologe Asparaginsäure:



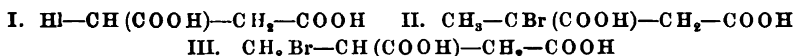
$$C_2H_5—CH(COOH)—CHBr(COOH) \rightarrow C_2H_5—C(COOH)—CH(COOH)—NH_2$$

abnorm verhält sich die hochschmelzende stereoisomere Säure:



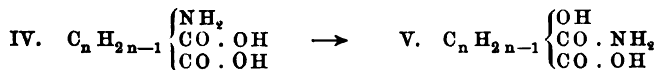
$$C_2H_5—CH(COOH)—CHBr(COOH) \rightarrow C_2H_5—CH(CO—NH_2)—CH(COOH)—OH$$

Nach dem letzten Schema reagieren ferner die monohalogenierten Bernsteinsäuren (I), die Citra- (II) und Itabrombrenzweinsäure (III):



I. $Hl—CH(COOH)—CH_2—COOH$ II. $CH_3—CBr(COOH)—CH_2—COOH$
III. $CH_2Br—CH(COOH)—CH_2—COOH$

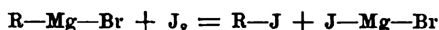
Bei ihnen findet Platzwechsel zwischen Hydroxyl und Aminorest im Sinne der Formeln IV und V statt:



$$IV.\ C_nH_{2n-1}\begin{cases}NH_2\\CO.OH\\CO.OH\end{cases} \rightarrow V.\ C_nH_{2n-1}\begin{cases}OH\\CO.NH_2\\CO.OH\end{cases}$$

[1]) Compt. rend. **135**, 1120. — [2]) Ibid. **134**, 389; Bull. Soc. Chim. **27**, 1152. — [3]) Ibid. **134**, 472. — [4]) O. Lutz, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2460, 4369.

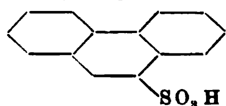
Jodierung mit 80 Proz. Ausbeute erzielte F. Bodroux[1]), indem er ätherische Lösungen von Magnesiumalkylchlorid oder -bromid portionsweise mit fein zerriebenem Jod versetzte:



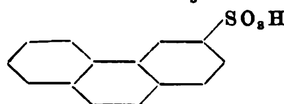
$$R{-}Mg{-}Br + J_2 = R{-}J + J{-}Mg{-}Br$$

Angewendet wurde das Verfahren zur Erzeugung von Propyl-, Isamyljodid, Jodbenzol und Jod-p-toluol.

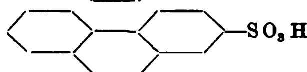
Für die **Sulfurierung** des Phenanthrens entwirft A. Werner[2]) folgendes Bild:



Beste Ausbeute bei 95 bis 100°; verschwindet über 130°.

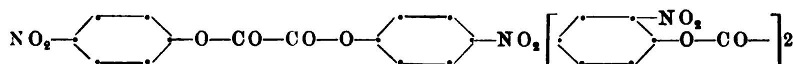


Beste Ausbeute bei 120 bis 130°; über 180° kaum nennenswerte Ausbeute.



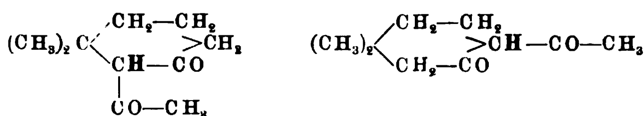
Gute Ausbeute bei 120 bis 130°.

Die **Nitrierung** des Diphenyloxalats ergab kein Metaprodukt, sondern hauptsächlich das Para- und geringe Mengen Ortho-Dinitroprodukt[3]):



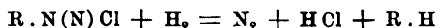
Dies ist insofern bemerkenswert, als ja sonst CO-Gruppen, falls sie direkt am Benzol haften, die Nitrogruppen in die Meta-Stellung dirigieren.

In Bezug auf die **Oximierung** beobachtete G. Leser[4]) ein auffallendes Verhalten der Diketone, die eine Ketogruppe im Ringe, die andere in der Seitenkette enthalten:



Sie bilden nur Dioxime. Wird aber das „bewegliche" **H**-Atom durch Alkyle substituiert, so entstehen Monoxime.

Die Substitution des **Diazonium**komplexes durch Wasserstoff:



$$R.N(N)Cl + H_2 = N_2 + HCl + R.H$$

---

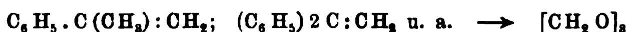
[1]) Compt. rend. **135**, 1350. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. **321**, 256. — [3]) C. A. Bischoff und A. von Hedenström, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3437. — [4]) Bull. Soc. Chim. **27**, 64.

bewirkt J. Mai[1]) durch unterphosphorige Säure, indem er deren Calciumsalz mit Schwefelsäure zerlegt. p-Diazotoluolchlorid liefert 67 Proz. Toluol, Diazobenzolchlorid gab Benzol und Diphenyl, letzteres wurde auch aus Benzidin gewonnen. α-Diazonaphtalin konnte gleichfalls in den Kohlenwasserstoff verwandelt werden.

In Fortsetzung seiner Studien über die **„Merkurierung"**[2]) aromatischer Substanzen gelangte O. Dimroth[3]) zu der Überzeugung, daß dieser Prozeß ebenso allgemein durchführbar ist, wie die Nitrierung, Sulfurierung, Bromierung. Von diesen letzteren Reaktionen unterscheidet sich die Merkurierung indeß dadurch, daß keine Meta-Orientierung eintritt: auch bei Nitrobenzol, Benzoësäure, Benzophenon tritt das Para- bezw. Ortho-Wasserstoffatom in Reaktion.

Oxydationen.

Die aromatischen Verbindungen mit einer „Methoäthylenseitenkette":



$C_6H_5.C(CH_3):CH_2$; $(C_6H_5)_2C:CH_2$ u. a. ⟶ $[CH_2O]_3$

spalten bei langsamer Oxydation an der Luft Formaldehyd in der Form des Trioxymethylens ab[4]).

Die direkte Bildung eines einfachen „Chinols" erzielte E. Bamberger[5]), indem er Sulfomonopersäure auf m-Xylenol einwirken ließ:



Das genannte Oxydationsmittel ergibt nach E. Bamberger und R. Seligmann[6]) mit Methyl- bezw. Äthylamin folgende Umsetzungsprodukte:

(Hydroxylamine . . . . $CH_3.NH.OH$ bezw. $C_2H_5.NH.OH$)
Aldoxime . . . . $CH_2:N.OH$ bezw. $CH_3.CH:N.OH$

aus ihnen

A. Nitrile: HCN bezw. CH_3—CN; aus diesen: $H.COOH$ bezw. $CH_3.COOH$
B. Hydroxamsäure: $CH(OH):N.OH$ bezw. $CH_3.C(OH):N.OH$

ferner

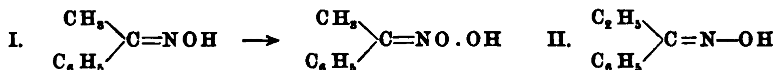
(Isonitroethane . . . . $CH_2:NO.OH$ bezw. $CH_3.CH:NO.OH$)

die als Nitroethane $CH_3.NO_2$ bezw. $C_2H_5.NO_2$ gefaßt wurden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 162. — [2]) Jahrbuch 9, 209 (1899). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2032, 2853. — [4]) M. Tiffeneau, Compt. rend. 134, 845. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1426. — [6]) Ibid. 35, 4293, 4299.

Die den Isonitroethanen = Nitronsäuren entsprechenden Körper sind relativ beständig, wenn kein Wasserstoff mehr am Kohlenstoff der Doppelbindung sitzt. So konnten aus Acetophenonoxim (I)

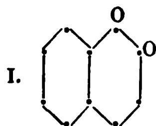


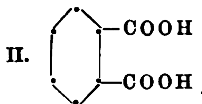
und aus Äthylphenylketoxim (II) die entsprechenden Nitronsäuren mittels Sulfomonopersäurelösung als vorübergehend gebildet nachgewiesen werden [1]).

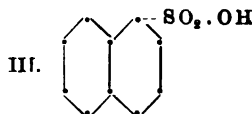
Dieses Oxydationsmittel wurde ferner von E. Bamberger gemeinsam mit M. Vuk [2]) auf Methyl- (I) und auf Äthylanilin, ferner gemeinsam mit F. Tschirner [3]) auf Methylendianilid (II) zur Einwirkung gebracht. Im ersten Falle bildeten sich die sub I, im letzteren Falle die sub II aufgeführten Körper:

I. C_6H_5—NH—CH_3		II. C_6H_5—NH—CH_2—NH—C_6H_5	
Nitrosobenzol	$C_6H_5.NO$	Nitrosobenzol	$C_6H_5.NO$
Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$
Azoxybenzol	$C_6H_5.N_2O.C_6H_5$	Azoxybenzol	$C_6H_5.N_2O.C_6H_5$
Azobenzol	$C_6H_5.N_2.C_6H_5$	Anilin	$C_6H_5.NH_2$
Formaldehyd	CH_2O	Kohlensäure, Ameisensäure,	
Methylendiphenylhydroxylamin	$CH_2[N(OH).C_6H_5]_2$	Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol	
Diphenyloxyformamidin	$C_6H_5.N:CH[:N(OH)].C_6H_5$	o(?)- u. p-Nitrophenol	$NO_2.C_6H_4.OH$
		Formylphenylhydroxylamin	$C_6H_5.N(OH)CHO$?

Von elektrolytischen Oxydationen erscheinen folgende erwähnenswert: Naphtalin liefert in der Kälte in mit Schwefelsäure versetzter Acetonlösung bei der Elektrolyse mit Platin- oder Bleisuperoxydelektroden α-Naphtochinon (I) und ein braunes Harz. Phtalsäure (II) konnte nicht nachgewiesen werden. Letztere wird in kleiner Menge erhalten bei der Elektrolyse von α-Naphtalinmonosulfosäure (III) aus der Lösung ihres Natriumsalzes, sowie bei der anodischen Oxydation von Naphtalin in einer Lösung von Eisessig in bestleitender Schwefelsäure bei 85°, sowie von Amidonaphtolsulfosäure [4]):



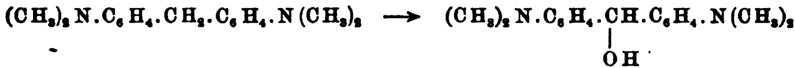




Um von Diphenylmethanderivaten zu den entsprechenden Benzhydrolen zu gelangen:

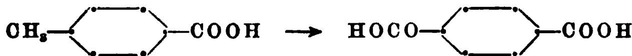
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3884. — [2]) Ibid. 35, 703. — [3]) Ibid. 35, 714. — [4]) A. P. de Bottens, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 637.



wurden von F. Escherich und M. Moest[1]) die ersteren Körper der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterworfen und zwar entweder in Gegenwart von Säuren oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels (Alkohol, Aceton) in Gegenwart von Alkalien oder Alkalisalzen. Als Elektroden können beliebige, in dem betreffenden Elektrolyt unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden.

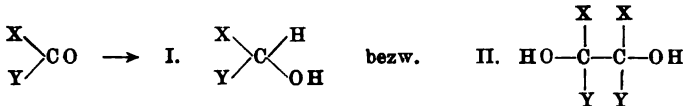
Die elektrolytische Oxydation der p-Toluylsäure (I) lieferte nach H. Labhardt und R. Zschoche[2]) nur Kohlensäure und Terephtalsäure (II)



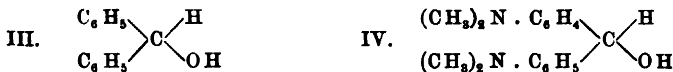
Mehr als zu Oxydationen wird der elektrische Strom verwendet zu

Reduktionen.

Eine Übersicht über die Literatur und eine Besprechung der bisherigen Ergebnisse über die Reduktion von aromatischen und fetten Nitrokörpern in saurer und alkalischer Lösung, sowie eine Diskussion der Theorien von Löb, Haber und Chilesotti veröffentlichte J. Möller[3]). Ferner hat W. Löb[4]) speziell das über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols Bekanntgewordene zusammengestellt. Von Einzelbeobachtungen wollen wir zunächst die Veränderungen der Karbonylgruppe besprechen. Nach K. Elbs und K. Brand[5]) lieferte die elektrolytische Reduktion von Ketonen mit Bleikathoden in alkalischer Lösung die nämlichen Produkte wie die chemische Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Alkali: also Karbinole bezw. Pinakone:

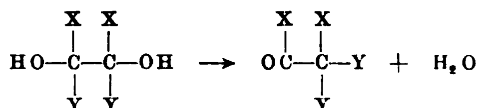


Die Ausbeuten sind in einzelnen Fällen sehr gut, so z. B. bei Benzhydrol (III), Tetramethyldiaminobenzhydrol [IV[6])]

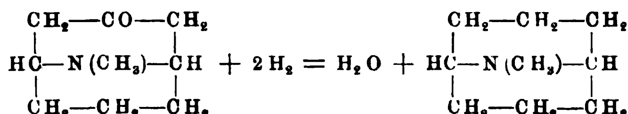


[1]) D. R.-P. Nr. 133896. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 93. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 8, 239. — [4]) Zeitschr. f. Farben- und Textilchem. 1, 110. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 783. — [6]) Vgl. F. Escherich und M. Moest, ibid. 8, 849.

Die elektrochemische Reduktion in saurer Lösung an Bleikathoden wirkt energischer als die rein chemische: es werden sowohl fette als aromatische Ketone reduziert, letztere wesentlich nur zu Pinakonen (II), erstere, sowie gemischt fett-aromatische zu sekundären Alkoholen (I) und Pinakonen. Statt der Pinakone werden natürlich dort, wo diese säureempfindlich sind, die entsprechenden Pinakoline erhalten:



Einen glatten Ersatz des CO-Sauerstoffs durch zwei Wasserstoffe erzielte A. Piccinini[1]):



Methylgranatonin ging nämlich glatt in Methylgranatanin über, als 10 g in einem vorher gekühlten Gemisch von 90 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 g Wasser elektrolysiert wurden. In der porösen Zelle des Elektrolyten bestand die Anodenflüssigkeit aus einem Gemisch von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Wasser. Es wurde etwa zwei Stunden mit einem Strom von 5 Ampère bei einer Temperatur der Kathodenflüssigkeit von 34 bis 36° und einer Spannung bis zu 5 Volt elektrolysiert. Die Elektroden bestanden aus reinem Blei.

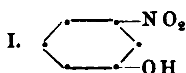
Die Verwandlung der Nitro-Gruppe in die Amino-Gruppe ist natürlich schon des technischen Interesses wegen wieder vielfach durchgeführt worden. Wir beschreiben ein Verfahren von C. F. Böhringer u. Söhne[2]). Es gelingt damit, Nitrokörper in alkalischer und alkalisalzhaltiger Suspension zu den betreffenden Aminen zu reduzieren, wenn man eine Kupferkathode, unter Umständen unter Zusatz von Kupferpulver verwendet. Das Verfahren hat bei allen bisher geprüften Nitroverbindungen zum Ziele geführt, auch beim m-Nitroanilin[3]). Die Stromausbeuten sind, sofern nicht das gebildete Element sich durch das Alkali chemisch verändert, nahezu quantitativ. Mit der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in alkalisalzhaltiger Flüssigkeit kann eine Gewinnung von Alkali und Chlor verbunden werden. Es werden eine Stromdichte von 1500 Ampère pro Quadratmeter Elektrodenfläche, eine Bad-

---

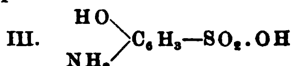
[1]) Gazz. chim. ital. 32, I, 260. — [2]) D. R.-P. Nr. 130742. — [3]) Vgl. Elbs und Kopp, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 110 und Elbs und Wohlfahrt, ibid. 8, 788.

spannung von etwa 5 Volt und Temperaturen von 80 bis 100° angewendet.

Nach E. Klappert[1]) liefert Kalium-m-nitrophenolat mit Nickeldrahtnetzkathode in mäßiger Ausbeute m-Azophenol (II), in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung gibt m-Nitrophenol (I) an einer Bleikathode m-Aminophenolsulfosäure (III):

I. 



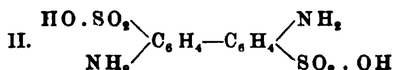


K. Elbs und Th. Wohlfahrt[2]) haben die Ortho- und die Para-Nitrobenzolsulfosäure als Kaliumsalze mit Nickeldrahtnetzelektrode reduziert. Erstere gibt nur sehr wenig Azoverbindung, letztere theoretische Ausbeute:



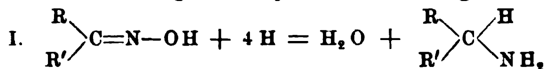
Bei der elektrolytischen Reduktion des o-nitrobenzolsulfosauren Ammoniums entstehen neben ganz geringen Mengen von Benzidindisulfosäure (II) 88 Proz. der theoretischen Ausbeute an o-Aminobenzolsulfosäure (I):

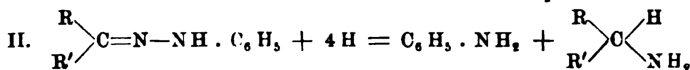




Das Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]), Azoxykörper auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, besteht darin, daß die Nitrokörper in wässerig-alkoholischer Suspension elektrolysiert werden ohne Anwendung von Diaphragmen, zweckmäßig unter Benutzung einer Kathode (zum Beispiel Nickel) von großer Oberfläche und einer Anode (zum Beispiel Eisen) von kleiner Oberfläche. Die Temperatur beträgt etwa 80°.

Die elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung hat sich in weiten Grenzen als ein Verfahren zur Darstellung von Aminbasen aus Oximen und Phenylhydrazonen bewährt. Die mit Hilfe von Bleikathoden von J. Tafel und E. Pfeffermann[4]) erzielten Umsetzungen entsprechen den folgenden Gleichungen:



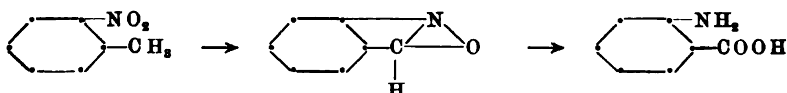


---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 791. — [2]) Ibid. 8, 789. — [3]) D. R.-P. Nr. 127727. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1510.

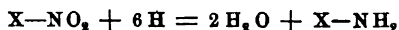
Die elektrolytische Angreifbarkeit dieser Substanzen geht im großen und ganzen mit ihrer Säureempfindlichkeit parallel.

Den elektrischen Strom benutzte W. Löb[1]) zur pyrogenen Bildung von Anthranilsäure aus Nitrotoluol



Sie findet statt, wenn das Gemisch der Dämpfe des o-Nitrotoluols und des Wassers gegen elektrisch auf 500 bis 1000° erhitzte Glühkörper geleitet wurde. Während sonst das Material der Glühkörper ohne Einfluß auf den Verlauf dieser pyrogenen Reaktionen ist, darf hier Kupfer nicht gewählt werden, da sonst o-Toluidin entsteht, das durch Kupferoxyd völlig verbrannt wird.

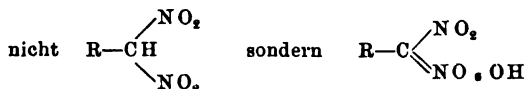
Wie man nach der „Kontaktmethode" mittels reduziertem Kupfer oder Nickel in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 300 bis 350° α-Nitronaphtalin in Naphtylamin, Nitromethan bei 150 bis 180° in Methylamin, Nitroäthan bei 200° in Äthylamin verwandeln kann:



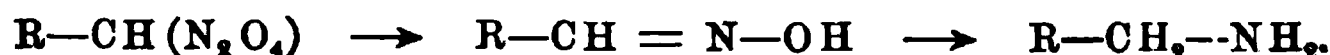
$$X{-}NO_2 + 6H = 2H_2O + X{-}NH_2$$

haben P. Sabatier und J. B. Senderens[2]) gezeigt.

Da die primären Dinitrokohlenwasserstoffe bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung neben Ammoniak primäre Basen bilden, nimmt G. Ponzio[3]) an, daß nur eine Nitrogruppe vorhanden ist:



Die Reduktion erfolgt dann nach dem Schema:

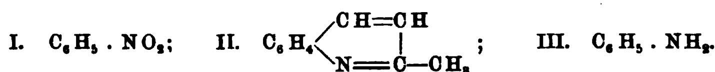


$$R{-}CH(N_2O_4) \longrightarrow R{-}CH = N{-}OH \longrightarrow R{-}CH_2{-}NH_2.$$

Zum Schluß dieses Kapitels seien noch zwei Gruppen von Umsetzungen besprochen, bei denen das Licht die Reduktion des einen Körpers auf Kosten der Oxydation des andern herbeiführt. Wir haben schon die diesbezüglichen Beobachtungen von G. Ciamician und P. Silber[4]) früher erwähnt. Nunmehr[5]) wurde die Wirkung einzelner Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit studiert. Alle untersuchten Reaktionen wurden, wie vorauszusehen, von den stärker brechbaren Strahlen begünstigt; die roten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 917; Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 775. — [2]) Compt. rend. 135, 225. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 197. — [4]) Jahrbuch 10, 183 (1900); 11, 150 (1901). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3593; Atti R. Accad. Lincei 11, II, 145.

übten gar keine merkbare oder nur eine sehr schwache Wirkung aus. Es handelt sich also jedenfalls um photochemische Einflüsse und nicht um Einwirkung der Sonnenwärme. Neue Kombinationen im Sonnenlicht[1]) beziehen sich auf Nitro- und Nitrosokörper. Es gab Nitrobenzol (I) mit Alkohol Chinaldin (II) und Anilin (III), allerdings in geringer Ausbeute:



Die drei Nitrotoluole verhielten sich qualitativ gleich: es entstanden Methylchinaldine. Von den anderen Umsetzungen sei nur die Bildung von Nitrosobenzoësäure aus o-Nitrobenzaldehyd erwähnt:



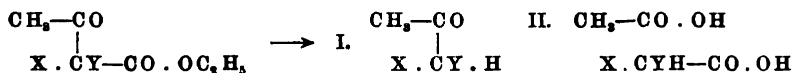
A. Archetti[2]) lieferte folgenden Beitrag zum Studium der Wirkungen des Lichtes. Chloroform reduziert nicht allein in der Wärme, was bekannt ist, sondern auch im Lichte Fehlingsche Lösung. Glycerin schlägt aus einer Sublimatlösung im direkten Sonnenlicht nach zwei Stunden Kalomel nieder.



Bei weiterer Einwirkung des Lichtes tritt metallisches Quecksilber auf. Hier haben wir es also mit der Reduktion der anorganischen Komponente und der Oxydation der organischen zu tun. Es bleibt nun noch übrig, systematische Beispiele für das umgekehrte Verhältnis zu suchen, um die Wechselbeziehungen zwischen Reduktions- und Oxydationsvorgängen im Lichte weiter klar zu stellen.

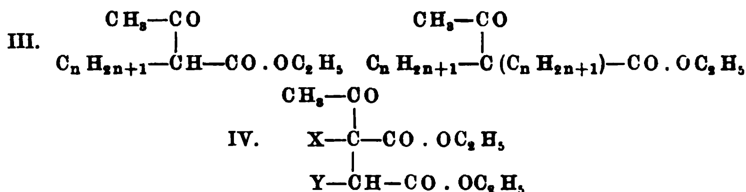
Hydrolyse.

Eine der am längsten bekannten hydrolytischen Spaltungen von Kohlenstoffketten hat bekanntlich J. Wislicenus mit seinen Schülern in der Acetessigestergruppe messend verfolgt. Man hat von den dabei aufgefundenen Regelmäßigkeiten praktisch oft Gebrauch gemacht und durch verdünnte Alkalilösungen oder durch Säuren die „Ketonspaltung" (I), durch konzentriertere Alkalilösungen die „Säurespaltung" (II) vollzogen:

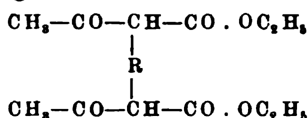


[1]) Atti R. Accad. Lincei 11, I, 277; Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1992. — [2]) Chemiker-Ztg. 26, 555.

Die Regeln galten für den Acetessigester, für seine alkylierten Homologen (III) sowie für die Acetsuccinsäureester (IV):



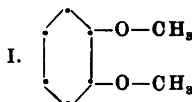
Nach E. Knövenagel[1]) gelten sie auch für den Benzyliden-($R = C_6H_5.CH=$), p-Methylbenzyliden-($R = CH_3.C_6H_4.CH=$) und Furfuryliden ($R = C_4H_3O.CH=$) -Acetessigester, wie unten die Tabelle zeigt:

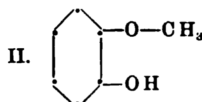


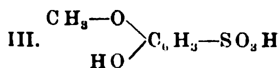
Die übrigen Acetessigester des zuletzt formulierten Typus aber verhalten sich abweichend, wie aus der Tabelle hervorgeht, in der I die Prozente KOH, II die Ketonspaltung, III die Säurespaltung in Prozenten der Theorie bringt.

R-bisacetessigester	Verdünnt			Konzentriert		
	I	II	III	I	II	III
Benzyliden-	10	73	17	60	4	87
p-Methylbenzyliden-	10	75	5	45	29	60
Furfuryliden-	10	64	5,7	60	17	70
m-Nitrobenzyliden-	5	gering	viel	konz.	verharzt	verharzt
p-Nitrobenzyliden-	5	—	viel	„	„	„
Citryliden-	verdünnt	unverändert	unverändert	80	75	—
Citronelliden-				80	75	—

Sprengung der Äthergruppe im Veratrol (I) war bisher weder durch Alkalien noch durch Erdalkalien erreichbar. Da nun der Monoäther: das Guajakol (II)







[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 392.

zu dem wertvollen technischen Produkt „Thiokol“, der Sulfosäure III, führt, bemühten sich Hoffmann-La Roche u. Co.[1]), das Veratrol durch geeignete Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zu sulfonieren, und konnten dann aus der so erhaltenen Veratrolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkalien unter Druck auf 180 bis 200° eine Methylgruppe in gewünschter Weise abspalten. Auch der Diäthyläther des Typus I wird so in einen dem Typus III entsprechenden Monoäthyläther übergeführt.

Mit der Verseifungsgeschwindigkeit von Monose- und Bioseacetaten beschäftigte sich R. Kremann[2]).

I.	Pentacetylglukosen	$(CH_3 . CO . O)_5 C_5H_6O . CHO$
II.	Pentacetylgalaktose	
III.	Tetracetylgalaktose	$(CH_3 . CO . O)_4 C_5H_7O_2 . CHO$
IV.	Oktacetyllaktose	$(CH_3 . CO . O)_8 C_{12}H_{14}O_3$
V.	Oktacetylmaltose	
VI.	Oktacetylrohrzucker	

Da der Geschwindigkeitskoeffizient, nach der zweiten Reaktionsordnung berechnet, während des Versuches stark abnimmt, muß man annehmen, daß die Abspaltung der verschiedenen Acetylgruppen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt: Tetracetylgalaktose, bei der die „beweglichste“ Acetylgruppe fehlt, gibt nahezu konstante Werte. Die Verseifungsgeschwindigkeit war bei den Glukosederivaten (Pentacetyl- und Tetracetylchlor-) kleiner als bei den entsprechenden Galaktosederivaten. Ein erheblicher Unterschied bei den isomeren Glukosepentaacetaten war nicht zu beobachten. Oktacetyllaktose wurde rascher verseift als Oktacetylmaltose, die Geschwindigkeit, mit der sich Oktacetylrohrzucker spalten läßt, liegt in der Mitte.

Die Verseifungsgeschwindigkeiten von 34 Aryl- und Benzylestern zweibasischer Fettsäuren[3]) sind für $^1/_{400}$ Mol. Ester in 20 ccm Aceton mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge in 97 proz. Alkohol bei 25° bestimmt worden. Es ergab sich dabei folgende Skala, in der A die verseiften Prozente nach 5 Minuten, E nach der ein geklammerten Minutenzahl bedeuten:

Benzyloxalat	⬡—•—O—•—•—O—•—⬡	A 100	
Äthyl „	•—•—O—•—•—O—•—•	A 96	E (10) 97
Thymyl „	⬡—O—•—•—O—⬡	A 74	E (20) 99

[1]) D. R.-P. Nr. 132 607. — [2]) Monatsh. f. Chem. 23, 479. — [3]) C. A. Bischoff und A. von Hedenström, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4094.

m-Xylyloxalat	A 71	E (20) 97
Carvacryl „	A 68	E (25) 98
p-Xylyl „	A 64	E (30) 97
o-Tolyl „	A 60	E (35) 94
o-Xylyl „	A 62	E (35) 93
p-Tolyl „	A 57	E (40) 90
m-Tolyl „	A 56	E (40) 81
Phenyl „	A 53	E (40) 70

Alle untersuchten Oxalester folgen direkt aufeinander. Alle Substitutionen im Benzolkern erhöhen die Spaltungsgeschwindigkeit, der Einfluß der substituierten Orthostellen tritt deutlich hervor. Wie nach dem allgemeinen Charakter des Benzylradikales zu erwarten war, steht es an der Spitze und übertrifft sogar das Äthylradikal. Es folgen in der Skala der übrigen Säuren sieben Benzyl- bezw. Äthylester mit folgenden Werten:

Benzylfumarat . . . . . . A 41
C_7H_7—O—CO—C—H
‖ E (40) 58
H—C—CO—O—C_7H_7

Benzylmaleïnat . A 25
H—C—CO—O—C_7H_7
‖ E (40) 60
H—C—CO—O—C_7H_7

Benzylmalonat . . . . . . A 26
CH_2<CO—O—C_7H_7 / CO—O—C_7H_7 E (40) 59

Äthylmalonat . . A 21
CH_2<CO—O—C_2H_5 / CO—O—C_2H_5 E (40) 56

Benzylsuccinat . . . . . . A 13
CH_2—CO—O—C_7H_7
| E (40) 46
CH_2—CO—O—C_7H_7

Äthylsuccinat . . A 10
CH_2—CO—O—C_2H_5
| E (40) 44
CH_2—CO—O—C_2H_5

Wie man sieht, werden die Unterschiede immer geringer. Es folgen weiter von obigen Typen

Benzylglutarat . . . . . . A 14
CH_2—CH_2—CO—O—C_7H_7
| E (40) 37
CH_2—CO—O—C_7H_7

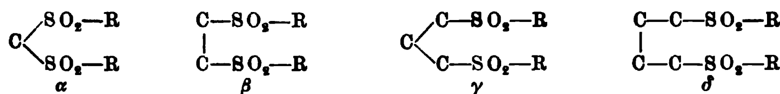
Benzylkarbonat . A 12
CO<O—C_7H_7 / O—C_7H_7 E (40) 19

Von den übrigen Zahlen verdienen noch erwähnt zu werden die der Phenylester. Auch hier tritt die Erscheinung auf, daß Fumarat unbeständiger ist als Maleïnat: *A* 15 bezw. 17, *E* (40) 27 bezw. 15. Das Diphenylmalonat schließt sich dem Fumarat an: *A* 16, *E* (40) 20, das Diphenylkarbonat dem Maleïnat: *A* 7, *E* (40) 13. Keine Unterschiede zeigen in Bezug auf die Phenylester das Succinat [*A* 5, *E* (40) 8] und das Glutarat [*A* 6, *E* (40) 8]. Ebenso sind Einflüsse der im Benzol vorhandenen Substituenten (Alkyle) bei den Succinaten, sowohl was die Anfangsgeschwindigkeit als die nach 40 Minuten erreichten Werte betrifft, kaum zu erkennen. Für die unter anderen Verhältnissen verseiften Dinitroester ergaben sich folgende relative Werte:

			10 Min.	20 Min.
Oxalate . . .	$CO-O-C_6H_4-NO_2$ | $CO-O-C_6H_4-NO_2$	meta	65	78
		para	50	69
Succinate . .	$CH_2-CO-O-C_6H_4-NO_2$ | $CH_2-CO-O-C_6H_4-NO_2$	ortho	37	45
		meta	45	54
		para	9	28

Es erscheinen hiernach die para-Körper beständiger als die meta-Körper. Wie oben bei den Substitutionen auseinandergesetzt wurde, bilden sich nicht die meta-, sondern para- und ortho-Derivate. Diese Wechselbeziehungen zwischen Bildung und Zerfall müssen natürlich noch weiter verfolgt werden.

Die Verseifungsregel der Disulfone fassen W. Autenrieth und R. Hennigs[1]) dahin zusammen, daß die α-, γ- und δ-Disulfone durch die Alkalien nicht verseift werden:

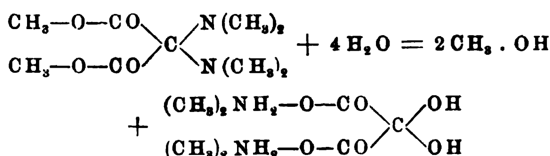


Hierbei ist es gleichgültig, ob sich die beiden Sulfogruppen an einer offenen Kohlenstoffkette oder an einem Ringsystem befinden: nur die β-Disulfone werden verseift. Ich muß hier wieder einmal auf das „Kollisionsverhältnis 1.6“ bei β, gegen 1.5 bei α; 1.7 bei γ hinweisen.

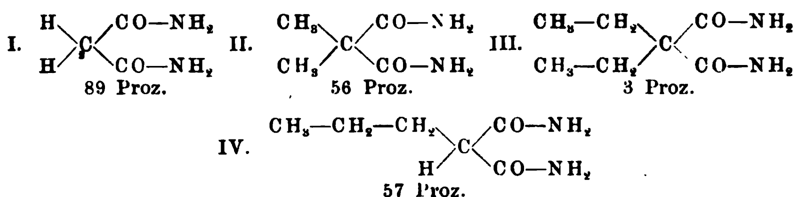
Die Hydrolyse von **C—N**-Bindungen wird auch sehr stark indirekt beeinflußt. So geht beim Erwärmen mit Wasser der Tetramethyldiaminomalonsäureester sehr leicht in Dimethylammoniummesoxalat über[2]):

---

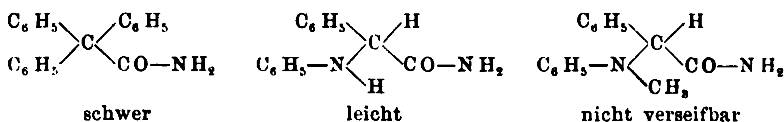
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1388. — [2]) R. Willstätter, ibid. 35, 1381.



Von dem **Malonamid** und seinen Alkylderivaten teilen E. **Fischer** und A. **Dilthey** [1]) folgendes Interessante mit: es werden **Diäthyl-** und **Dipropylmalonamid** von Alkali sehr viel **langsamer** verseift als die Muttersubstanz. **Dimethylmalonamid** zeigt dagegen diesen Unterschied nur in geringem Maße:



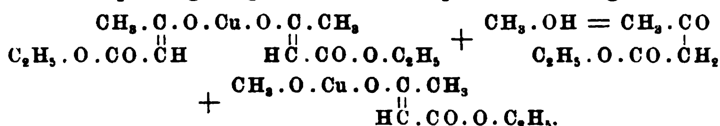
Bei II wurden 62, bei den anderen 42 Minuten mit wässerigem Alkali gekocht. E. **Fischer** [2]) hatte früher beobachtet, daß die Verseifung der Amide durch Alkali in vielen Fällen rascher erfolgt, wenn die Molekel neutral ist. Bei den **Malonamiden** ist gerade das Gegenteil der Fall. Hier scheint also der begünstigende Einfluß der Salzbildung zu fehlen oder gegen die hindernde Wirkung der beiden Alkyle zurückzutreten. Für den großen Unterschied zwischen II und III wird man wohl den Zuwachs in der Kette (bei II 1:4, bei III 1:5 „Kollision") verantwortlich machen müssen, d. h. die Methyle in III schützen die in Position 5 (also ihnen räumlich nahe) befindlichen Amine, indem sie die Annäherung des Kalis verhindern, während oben im Beispiel der β-**Sulfone** die in Reaktion tretenden **Sulfogruppen selbst** in räumlicher Nähe waren. Man hätte demnach zwischen direkter Kollisionswirkung: Zerfall, und indirekter: Schutz, zu unterscheiden. Ob sich derartige Wechselbeziehungen zwischen Zerfall (Hydrolyse) und Verkettung systematisch aufklären lassen, muß die Zukunft zeigen. Hier sei nur noch auf folgende lehrreiche Gruppe hingewiesen:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 844. — [2]) Ibid. 31, 3266.

In diesen von F. Sachs und M. Goldmann[1]) beobachteten Fällen erscheint der mittlere am ärmsten an schützenden der NH_2-Gruppe räumlich nahen Resten.

„Alkoholyse" nennen W. Wislicenus und W. Stöber[2]) die Zerlegung gewisser Salze durch Alkohol. Eine solche „alkoholytische" Spaltung zeigt z. B. der Kupferacetessigester:



Sie läßt sich für Salze mit schwacher Basis aus der Theorie der Hydrolyse von Arrhenius und der Leitfähigkeit der Alkohole folgern.

Verkettungen.

Elektrosynthesen im engeren Sinne sind verhältnismäßig erst wenige bekannt. So vielfach die Elektrolyse zu Abspaltungen, Oxydationen und Reduktionen verwendet wird, so spärlich sind Beobachtungen über direkte Verkettungen von Kohlenstoffatomen, die dem folgenden Typus entsprechen:

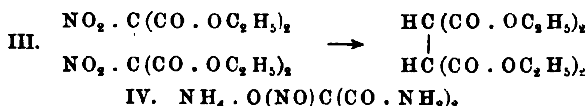
1. C⟶ ⟵C.

C. Ulpiani und O. Gasparini[3]) beobachteten, daß Nitromalonester (I) selbst in wässerig-alkoholischer Lösung den Strom nicht leitet, wohl aber das Ammoniumsalz (II) in wässeriger Lösung, was man aus folgenden Formeln herauslesen kann:



I. $NO_2 . CH(CO . O . C_2H_5)_2$ II. $NH_4 . O(NO)C(CO . O . C_2H_5)_2$

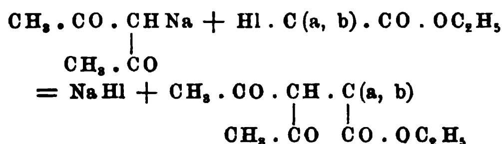
Bei der Elektrolyse in etwa 8 proz. wässeriger Lösung mit 24 Volts und 0,4 Ampère entstand das Verkettungsprodukt III, Dinitroäthantetrakarbonsäureester, welches bei der Reduktion die Nitrogruppen gegen Wasserstoff eintauscht:



Der Versuch, eine analoge Elektrosynthese mit dem Ammoniumsalz des Nitromalonamids (IV) durchzuführen, gelang nicht, es entstand der Ausgangskörper.

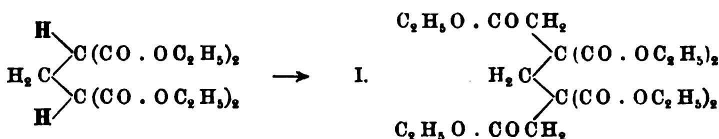
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3325. — [2]) Ibid. 35, 539. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 235.

Als F. March[1]) Acetonylacetonnatrium mit α- und β-Halogenfettsäureestern umsetzte:

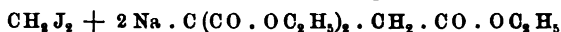


erzielte er fast alle gewünschten Kombinationen. Nur der α-Bromisobuttersäureester (a = b = CH_3) versagte, eine „Verhinderung", die an das gleiche ablehnende Verhalten gegen Natracetessigester erinnert.

Je mehr die möglichen Kombinationen dieser einfachen, auf der Bildung von Natriumhaloid beruhenden Synthesen studiert werden, desto häufiger begegnet man „abnormen" Reaktionen, so daß schließlich die abnormen statistisch die „normalen" überwiegen und uns zu einer anderen Formulierung zwingen werden. M. Guthzeit und R. Dressel[2]) konnten zwar die beiden fettgedruckten Wasserstoffatome des Propantetrakarbonesters auf dem üblichen Wege durch Natrium und dann durch Alkyl ersetzen, aber die Einführung des Restes der Essigsäure, der in den Malonester sogar zweimal eintritt, gelang M. Guthzeit und C. Jahn[3]) nicht mittels Chloressigester:



Es war auch nicht möglich, den zweiten Ester aus Methylenjodid und Natriumäthantrikarbonester zu erzeugen:



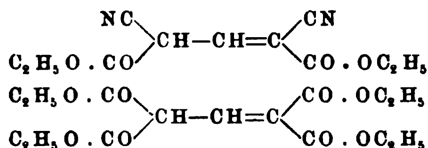
Man würde nun fehlgehen, wenn man annehmen wollte, das Fehlschlagen der Synthesen hätte seinen Grund in den ungünstigen sterischen Verhältnissen der Endprodukte. Denn es gelang M. Guthzeit und M. Engelmann[4]), den obigen sechsbasischen Ester (I) doch direkt zu erzeugen mittels Bromessigester, und das genannte Gebilde konnte auch auf anderem Wege erhalten werden. Man hat es hier also mit „Haftenergien" zu tun, die durch die elektrochemischen Verhältnisse der Molekeln beeinflußt sind. Entsprechend der Abnahme ihrer elektronegativen Natur haben die Natriumverbindungen der folgenden Malonesterderivate das

[1]) Ann. Chim. Phys. 26, 295. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 256, 171. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 1. — [4]) Ibid. 66, 104.

Metall in der unten geschriebenen Reihe mit abnehmender Festigkeit gebunden und setzen sich daher mit Bromessigester (leichter als mit Chloressigester) in derselben Reihenfolge immer weniger glatt um, da die Nebenreaktionen überwiegen: ($R = CO.O.C_2H_5$)

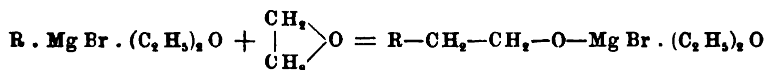
1. Dikarboxylglutakonester . . . . $R_2CNa—CH{=}CR_2$
2. Monokarboxylglutakonester . . . $R_2CNa—CH{=}CH.R$
3. Butanpentakarbonester . . . . . $R_2CNa—CH_2—CR_2—CH_2.R$
4. Monokarboxylglutarester . . . . $R_2CNa—CH_2—CH_2.R$
5. Dikarboxylglutarester . . . . . $R_2CNa—CH_2—NaCR_2$

„Abnorm" ist auch die Umsetzung von Dinatriumcyanessigester bezw. Dinatriummalonester mit Tetrachlorkohlenstoff. Infolge einer Nebenreaktion reagiert der Tetrachlorkohlenstoff wie Chloroform und liefert die konjugierten Produkte:



Es ist O. Dimroth[1]) gelungen, diese Prozesse aufzuklären und entgegenstehende Angaben zu widerlegen. Man sieht, daß das „bewegliche" Wasserstoffatom der Ester hier an einer ganz anderen Stelle auftaucht. Außer diesen Synthesen mittels Natriumverbindungen sind in neuerer Zeit auch solche mit Metallen der zweiten Gruppe mehr und mehr versucht worden: Magnesium, Zink und Quecksilber haben zu manchen Kombinationen verholfen. Wir haben im Vorjahre[2]) ausführlich die Synthesen mittels Organomagnesiumverbindungen als eigenen Abschnitt behandelt, nunmehr können wir sie, da die Reagentien unserem Arsenal einverleibt sind, bei den einzelnen Reaktionen unterbringen. Hier seien zunächst die Umsetzungen von Äthern, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern erwähnt.

Nach E. E. Blaise[3]) vollzieht sich die Reaktion zwischen Organomagnesiumderivaten und Äthylenoxyd teilweise im Sinne der folgenden Gleichung:



Hiernach resultieren primäre Alkohole: $R.CH_2.CH_2.OH$, in der Hauptsache aber entsteht Bromhydrin, indem sich eine Spaltung der Organomagnesiumverbindung vollzieht:



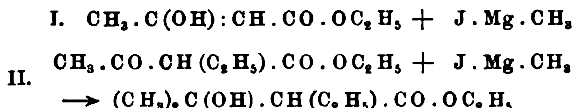
1) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2881. — 2) Jahrbuch 11, 207 (1901). — 3) Compt. rend. 134, 551.

Trioxymethylen, der trimere Formaldehyd, gibt nach V. Grignard und L. Tissier[1]) gleichfalls primäre Alkohole. So geht Magnesiumbromäthyl in Propylalkohol (65 Proz. Ausbeute):

$$2\,C_2H_5\,.\,MgBr + H_2O\,.\,2\,CH_2O = 2\,C_2H_5\,.\,CH_2\,.\,OH + MgBr_2 + MgO$$

das Isoamylderivat in Isohexylalkohol (70 Proz. Ausbeute) über.

Ketonkombinationen und Ketonsäureester sind vielfach studiert worden, wobei es sich hauptsächlich um den Ersatz des zu diesen Umsetzungen nötigen frischen Zinks durch Magnesium handelt. Wir müssen uns mit dem Hinweise begnügen, daß nach V. Grignard[2]) Acetessigester ausschließlich in der Enolform (I) reagiert, die Monoalkylacetessigester aber sich wie Gemische der Enol- und der Ketoform (II) verhalten:



I. $CH_3.C(OH):CH.CO.OC_2H_5 + J.Mg.CH_3$

II. $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5 + J.Mg.CH_3$
$\longrightarrow (CH_3)_2C(OH).CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$

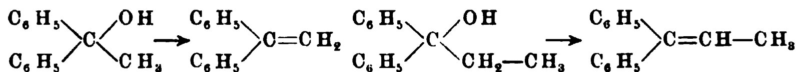
Im Enol-Fall entsteht Methan —CH_4—, im Keton-Fall tritt Methylierung und Hydroxylierung ein.

Die Umsetzung mit Fettsäureestern, die H. Masson[3]) verfolgte, gibt mit einer Ausnahme tertiäre Alkohole. Nämlich Äthylformiat liefert Benzhydrol bei der Kombination mit Magnesiumphenylbromid:



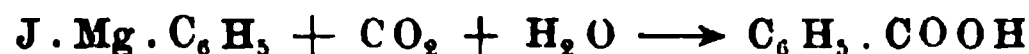
$$H.CO.OC_2H_5 + 2\,Br.Mg.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH(OH).C_6H_5$$

Die neuen gut kristallisierenden Alkohole zerfallen beim Destillieren in Wasser und Kohlenwasserstoffe:



$$(C_6H_5)_2C(OH)CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH_2 \qquad (C_6H_5)_2C(OH)CH_2{-}CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_3$$

Schließlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Umsetzung der Organomagnesiumverbindungen mit Kohlensäure, die schon Grignard[4]) zum Spalten der Fettsäuren benutzt hat, neuerdings von J. Houben und L. Kesselkaul[5]), sowie von N. Zelinsky[6]) auch auf aromatische Säuren ausgedehnt wurde. Letzterer beschreibt einen Vorlesungsversuch zur Darstellung der Benzoësäure und α-Toluylsäure aus Magnesiumphenyljodid bezw. Magnesiumbenzylchlorid und Kohlensäure:



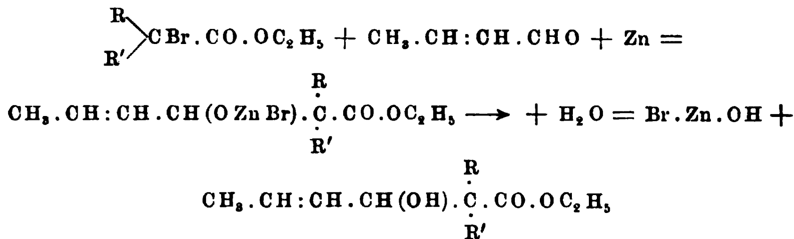
$$J.Mg.C_6H_5 + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5.COOH$$

---

[1]) Compt. rend. **134**, 107. — [2]) Ibid. **134**, 849; **135**, 627; Ann. Chim. Phys. **27**, 548. — [3]) Compt. rend. **135**, 533. — [4]) Ann. Chim. Phys. **24**, 435. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2519. — [6]) Ibid. **35**, 2692.

Mittels der Zinkderivate lassen sich diese Synthesen nicht bewirken. Magnesium besitzt aber einen schärfer ausgeprägten elektropositiven Charakter als Zink, und darin ist nach Zelinsky die Ursache jener Energie zu suchen, mit der magnesiumorganische Verbindungen von der Formel R.Mg.Hl mit Kohlensäure reagieren.

Die Umsetzung von Halogenfettsäureestern, Zink und Körpern mit der Gruppe CO ist ja vielfach schon, so namentlich in den letzten Jahren von S. Reformazky studiert worden. Dieser Forscher hat sie neuerdings in Gemeinschaft mit W. Jaworsky[1]) zur Synthese von Oxydihydrosorbinsäuren nach folgendem Schema ausgenutzt:



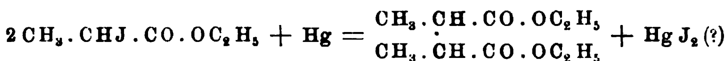
$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CBr.CO.OC_2H_5 + CH_3.CH:CH.CHO + Zn =$$

$$CH_3.CH:CH.CH(OZnBr).\overset{R}{\underset{R'}{C}}.CO.OC_2H_5 \longrightarrow + H_2O = Br.Zn.OH +$$

$$CH_3.CH:CH.CH(OH).\overset{R}{\underset{R'}{C}}.CO.OC_2H_5$$

Die Reaktion wurde beim Bromessig-, -propion-, -butter- und -isobuttersäureester durchgeführt. Von letzterem ($R = R_1 = CH_3$) erwähnt O. Wallach[2]), daß er viel schwieriger als Bromessigester ($R = R_1 = H$) reagiert, wenn er bei Anwesenheit von Zink mit Ringketonen kombiniert wird.

Da das Quecksilber das Endglied in der Magnesiumgruppe ist, so erscheint es auch nicht sonderbar, daß seine Verwendung zu Verkettungen nur ab und zu stattfindet. Dem Mangel an Energie in dem oben geschilderten Sinne der Elektropositivität kann durch Sonnenenergie abgeholfen werden. Es beobachtete nämlich W. Sernow[3]), daß eine alkoholische Lösung von α-Jodpropionsäureester mit Quecksilber im direkten Sonnenlicht (im Sommer nach einigen Tagen) Dimethylbernsteinsäureester liefert:

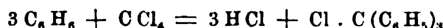


$$2\,CH_3.CHJ.CO.OC_2H_5 + Hg = \frac{CH_3.CH.CO.OC_2H_5}{CH_3.CH.CO.OC_2H_5} + HgJ_2\,(?)$$

Aus der Gruppe der Aluminiumchloridsynthesen ist folgender Fall um so mehr beachtenswert, als, wie wir unten auch beim Triphenylmethan erfahren werden, die Variationen an diesem einen Methankohlenstoff besondere Neuerungen erbracht haben. Während

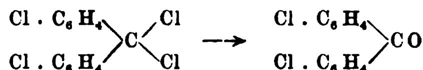
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3633. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 323, 135. — [3]) Bull. Soc. Chim. 27, 14; Journ. russ. phys. chem. Ges. 34, 140.

nach M. Gomberg[1]), J. F. Norris und W. W. Sanders[2]) Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Alumininumchlorid fast quantitativ Triphenylchlormethan liefern:



$$3\,C_6H_6 + CCl_4 = 3\,HCl + Cl\,.\,C(C_6H_5)_3$$

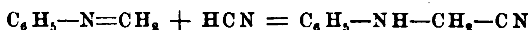
geben Halogenbenzole nur die Disubstitute, aus denen man Ketone gewinnen kann:



$$\begin{matrix} Cl\,.\,C_6H_4 \\ Cl\,.\,C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Cl\,.\,C_6H_4 \\ Cl\,.\,C_6H_4 \end{matrix} > CO$$

Auch Dichlorbenzol reagiert analog zum Diphenylmethanderivat, dagegen haben sich 1.3.5-Tribrombenzol und 1.2.4.5-Tetrabrombenzol nicht als reaktionsfähig erwiesen, wie J. F. Norris und E. H. Green[3]) mitteilen.

Schließlich sei noch einer Kohlenstoffverkettung gedacht, die nicht auf die Bildung von Halogenkörpern, wie die vorstehend beschriebenen, sondern auf die Erzeugung von Alkalisulfit hinausläuft. Während die direkte Addition von Blausäure an Anhydroformaldehydanilin:



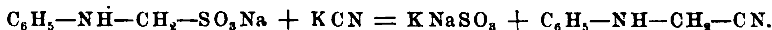
$$C_6H_5{-}N{=}CH_2 + HCN = C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CN$$

keine genügende Ausbeute an ω-Cyanmethylanilin liefert, wird letzteres nach dem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik[4]) glatt erhalten, wenn man zuvor die Bisulfitverbindung darstellt:



$$C_6H_5{-}N = CH_2 + H\,.\,SO_3Na = C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}SO_3Na$$

und letztere mit wässerigem Cyankalium behandelt:



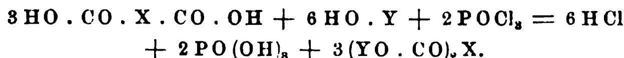
$$C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}SO_3Na + KCN = KNaSO_3 + C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CN.$$

2. C⟶ ⟵O⟶ ⟵C.

Eine größere Anzahl von Arylestern und Benzylestern zweibasischer Säuren, die schon oben in dem Kapitel „Hydrolyse“ erwähnt sind, mußte größtenteils neu dargestellt werden. Die dabei angewandten Methoden[5]) waren folgende:

I. Säure und Hydroxykörper: $HO.CO.X.CO.OH + 2\,HO.Y = 2\,H_2O + (YO\,.\,CO)_2X.$

II. Dieselben unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid oder -pentoxyd, von Thionylchlorid, von Essigsäureanhydrid, z. B.



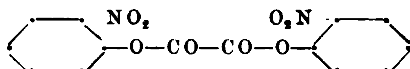
$$3\,HO\,.\,CO\,.\,X\,.\,CO\,.\,OH + 6\,HO\,.\,Y + 2\,POCl_3 = 6\,HCl + 2\,PO(OH)_3 + 3\,(YO\,.\,CO)_2X.$$

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 752. — [2]) Amer. Chem. Journ. 25, 54. — [3]) Ibid. 26, 492. — [4]) D. R.-P. Nr. 132621. — [5]) C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3431—3457; 4073—4099.

III. Silbersalz der Säure und Halogenkörper: $(AgO.CO)_2X + 2ClY = 2AgCl + (YO.CO)_2X$.
IV. Säurechlorid und Hydroxykörper: $(Cl.CO)_2X + 2HO.Y = 2HCl + (YO.CO)_2X$.
V. Säurechlorid und Natriumoxyderivat: $(Cl.CO)_2X + 2NaOY = 2NaCl + (YO.CO)_2X$.
VI. Säurediphenylester und Hydroxykörper: $(C_6H_5O.CO)_2X + 2HO.Y = 2C_6H_5.OH + (YO.CO)_2X$.

Es konnten alle gewünschten Ester erhalten werden, mit Ausnahme des Oxalsäuredi-o-nitrophenylesters,



der auf keinem der sechs Wege erreichbar war und nur in ganz untergeordneter Menge bei der Nitrierung des Oxalsäurediphenylesters auftritt. Von besonderem Interesse erscheint die Verdrängungsmethode (VI). Sie gestattete den Ersatz des Phenyls durch Benzyl bei der Oxal-, Malon- und Fumarsäure, ferner die Überführung des Oxalsäurediphenylesters in die beiden Dinaphtylester und in meta- und para-Dinitrophenylester. Alle diese Arylester sind kristallinisch.

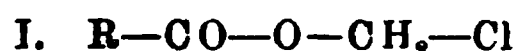
Die gemischten Ester der Oxalsäure, die einerseits Äthyl, anderseits Aryl enthalten, sind alle flüssig. Saure Ester wurden bequemer als nach dem Verfahren von Schryver[1]) (Natriumphenolat und Säureanhydrid) aus den Säureanhydriden dargestellt, indem man sie in eine wässerige Phenol-Natriumkarbonatlösung eintrug. Ist Lösung erfolgt, so muß zur Vermeidung von Verseifung sofort durch Säurezusatz der saure Ester ausgefällt werden. So wurden gewonnen:



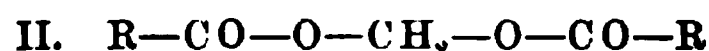
$$C_6H_5.O.CO.X.CO.OH$$

Monophenylsuccinat, Schmelzp. 98°; -maleïnat, Schmelzp. 101°; -phtalat, Schmelzp. 103°. Der Fumarsäuremonophenylester, Schmelzp. 130°, aber wurde aus Maleïnsäureanhydrid und Natriumphenolat in Toluol nach dem Schryverschen Verfahren dargestellt. Auf die ringförmigen Ester des Brenzkatechins und seiner Isomeren werden wir im folgenden Kapitel noch zu sprechen kommen.

Neue Methylenester hat M. Descudé[2]) dargestellt. Es bilden sich bei der Umsetzung von Trioxymethylen mit Säurechloriden bei Anwesenheit von Zinkchlorid zwei Körperklassen:



I. $R—CO—O—CH_2—Cl$

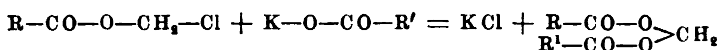


II. $R—CO—O—CH_2—O—CO—R$

Der Formel II entsprechen die neuen Methylendiester, zum Beispiel Methylendivalerianat, Siedep. 119° bei 15 mm. Aus

[1]) Chem. Soc. Journ. 75, 661. — [2]) Compt. rend. 134, 716.

den Körpern der Formel I aber kann man durch Umsetzung mit den Kaliumsalzen von Fettsäuren gemischte Methylenverbindungen erzeugen:



$$R{-}CO{-}O{-}CH_2{-}Cl + K{-}O{-}CO{-}R' = KCl + \begin{matrix}R{-}CO{-}O \\ R^1{-}CO{-}O\end{matrix}{>}CH_2$$

Die Körper sind sehr empfindlich gegen konzentrierte Schwefelsäure; löst man sie in der Kälte und setzt einen Tropfen Wasser zu, so findet lebhafte Formaldehydentwickelung statt. Sie verhalten sich also analog den Körpern des Typus:



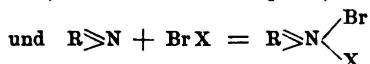
$$R{-}NH{-}CH_2{-}NH{-}R$$

3. C⟶ ⟵N⟶ ⟵C.

Aus der Fortsetzung der Studien von N. Menschutkin über den Einfluß von Seitenketten auf die Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten seien hier die Vereinigungsgeschwindigkeiten einiger heterocyklischer Verbindungen mit Bromhydrinen[1]) mitgeteilt. Es wurde gemessen bei 100° in 15 Volumen Benzol die Reaktion zwischen 2 Mol Base und 1 Mol Methyl-, sowie Allylbromid:



$$2\,R{>}NH + Br{-}X = R{>}NH_2Br + R{>}N{-}X$$



$$\text{und}\quad R{\geqslant}N + BrX = R{\geqslant}N{<}\begin{matrix}Br \\ X\end{matrix}$$

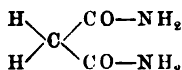
Methylkonstanten		Allylkonstanten	
Piperidin	35692	β-Pipekolin	28109
d-Coniin	10485	Piperidin	20575
Isochinolin	645	α-Pikolin	6826
Pyridin	578	d-Coniin	2684
Tetrahydro-p-toluchinolin	368	Tetrahydro-p-toluchinolin	610
α-Methyl-β'-äthylpyridin	346	β-Pikolin	435
Tetrahydro-m-toluchinolin	247	Isochinolin	365
α-Pikolin	213	Tetrahydro-m-toluchinolin	349
Tetrahydro-o-toluchinolin	187	Tetrahydrochinolin	300
Tetrahydrochinolin	177	Tetrahydro-o-toluchinolin	284
γ-Methylchinolin	159	Pyridin	276
p-Toluchinolin	115	α-Methyl-β'-äthylpyridin	65
Chinolin	96	α-Pikolin	55
m-Toluchinolin	76	p-Toluchinolin	34
α-Methylchinolin	23	Chinolin	29
o-Toluchinolin	0	m-Toluchinolin	0

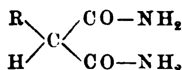
[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **34**, 411.

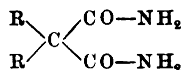
Keine Umsetzung mit Allylbromid zeigten ferner o-Toluchinolin und Xylochinolin. Wie man sieht, ist die Reihe durchaus nicht für Methyl dieselbe wie für Allyl. Auch hier bei diesen heterocyklischen Gebilden wird, wie beim Benzolring, die Konstante erhöht durch Seitenketten in m- und in p-Stellung zum Stickstoff, erniedrigt aber durch solche in o-Stellung. Die Analogie mit den Benzolderivaten ist aber eigentlich nur in der Tetrahydrochinolingruppe stark ausgeprägt.

Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch konstitutionelle Verschiedenheiten, eine Frage, die ja Menschutkin zuerst bei der Esterbildung studiert hat, wird nach dem Urteil von E. Fischer und A. Dilthey [1]) für die spätere vergleichende Affinitätslehre einmal von großer Bedeutung sein. Für die Auffindung von leitenden Gesichtspunkten scheinen diesen Autoren, wie jetzt die Frage liegt, die extremen Fälle am meisten geeignet zu sein, die plötzlich einen großen Sprung in der Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Gerade solche Fälle habe ich ja seit Jahren bei meinen „Studien über Verkettungen“ verfolgt. Eine neue Beispielgruppe haben die Genannten bei der Umsetzung der Alkylmalonester mit Ammoniak gefunden. Der Unterschied zwischen der Bildung der Dialkylmalonamide und des Malonamids oder seiner Monoalkylderivate in Prozenten der Theorie ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Diamide	mit flüssigem Ammoniak bei 17°	mit alkoholischem, bei 0° gesättigtem Alkohol
Malon-	63 Proz. nach 10 Tagen	98 Proz. nach 5 Tagen bei 17°
Methylmalon- . .	50 " " 28 "	34 " " " " " 18° / 40
Äthylmalon- . .	63 " " 21 "	53 } nach 26 Stunden
Propylmalon- . .	89 " " 21 "	61 } bei 130°
Dimethylmalon- .	—	2,6 Proz. nach 30 Std. bei 145°
Diäthyl-	1,1 } " (noch unrein) nach	Spuren } nach 12 Stunden
Dipropyl-	2,6 } " 60 Tagen	0 Proz. } bei 140—150°



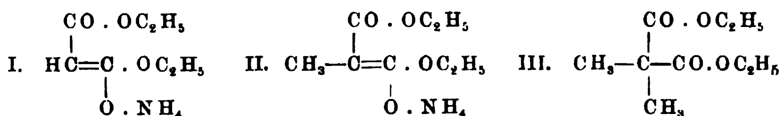




Daß bei diesen Verhältnissen das Molekulargewicht keine Rolle spielt, zeigt der Vergleich des Propylmalonesters mit dem Dimethylmalonester. Für die Erklärung dieser Erscheinungen brauchen hier „sterische Hinderungen“ nicht herangezogen zu werden. Es scheint vielmehr, daß der den Dialkylderivaten fehlende „saure“

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 844.

Wasserstoff eine Rolle spielt. Die Addition von Ammoniak, die beim Malonester und bei den Monalkylderivaten noch im Sinne der Formeln I und II möglich ist:

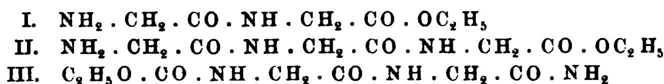


kann bei den Dialkylkörpern (III) nicht mehr eintreten. Aus ähnlichen Gründen kann auch der Unterschied zwischen Benzoësäure und Phenylessigsäure, von denen die letztere die vier- bis fünffache Menge an Amid liefert, verstanden werden:

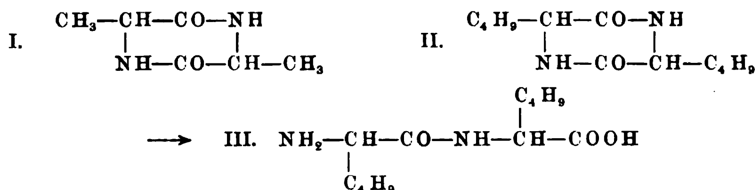


Bei der Anilidbildung [1]) fällt dieser Unterschied weg. Was diese bei einbasischen Säuren verhindert und begünstigt, habe ich früher ja schon mitgeteilt.

Von einem anderen Gesichtspunkte aus, nämlich mit Rücksicht auf die Synthese von Proteïnstoffen, müssen die folgenden Arbeiten von E. Fischer [2]) beurteilt werden. Es hatte sich früher [3]) ergeben, daß der aus dem Glycinanhydrid durch alkoholische Salzsäure gebildete Glycylglycinester (I) ähnlich den Estern der gewöhnlichen Aminosäuren ein recht reaktionsfähiger Körper ist und sich vorzüglich zum Aufbau komplizierterer Derivate des Glykokolls eignet.



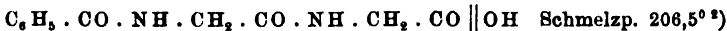
Nunmehr sind die beiden isomeren Körper II und III studiert worden. Sie wurden auch verseift. Dieselben Reaktionen, die vom Glycinanhydrid zum Glycylglycin führten, lassen sich auch auf die Anhydride kohlenstoffreicherer Aminosäuren übertragen, aber die Isolierung der Produkte macht hier größere Schwierigkeiten. Genauer studiert wurden die Derivate des Alanins (I) und Leucins (II)



[1]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2321. — [2]) Ibid. 35, 1095. — [3]) Ibid. 34, 2868.

Das letztere Anhydrid (II) bietet der aufspaltenden Wirkung der Säuren einen größeren Widerstand als die kohlenstoffärmeren, nur mit rauchender Bromwasserstoffsäure ließ sich das Leucylleucin (III) in leidlicher Ausbeute gewinnen. Der Körper kristallisiert mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, schmeckt schwach bitter und geht in der Hitze bei etwa 260 bis 270° in das Anhydrid über. Als Beispiel einer langen Kette mit sechs Stickstoffatomen sei das

Karbonyl-di-glycylglycinamid

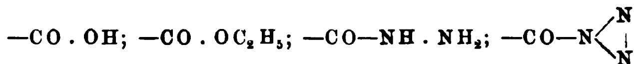


$NH_2.CO.CH_2.NH.CO.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH_2$

angeführt, kleine Nädelchen, die gegen 270° unter Gasentwickelung und Schwärzung schmelzen. Zu langen Ketten kann man nach Th. Curtius[1]) auch vom Glykokoll aus kommen, wenn man Hippurazid einwirken läßt. Dabei entsteht zunächst Benzylglycylamidoessigsäure:

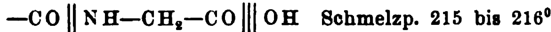
$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO \| OH$ Schmelzp. 206,5°[2])

Diese Säure wird in den Ester, das Hydrazid und schließlich das Azid verwandelt:



$—CO.OH;\ —CO.OC_2H_5;\ —CO—NH.NH_2;\ —CO—N\langle{}^{N}_{N}$

Das letztere Azid wird wieder mit Glykokoll vereinigt:



$—CO \| NH—CH_2—CO \||| OH$ Schmelzp. 215 bis 216°

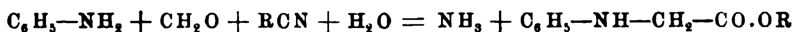
so daß in dem obigen Gebilde vom Schmelzp. 206,5° nur hinter dem Doppelstrich der neue Zuwachs erfolgt ist. Die Wiederholung desselben Verfahrens ersetzt dann das hinter dem dreifachen Striche befindliche Hydroxyl wieder durch den Amidoessigsäurerest und es erscheint das Gebilde:



$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OH$
Schmelzp. 335°

mit vier Stickstoffatomen.

Die Erzeugung von Kohlenstoff-Stickstoffketten mittels dreier Komponenten ist den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]) patentiert worden. Die Wechselwirkung zwischen Anilin, Formaldehyd und Cyankali oder Cyanerdalkali gestattet die Bildung von Phenylglycin und seinen Homologen:



$$C_6H_5—NH_2 + CH_2O + RCN + H_2O = NH_3 + C_6H_5—NH—CH_2—CO.OR$$

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]) läßt sich diese Reaktion nicht auf den Ortho-Karbonester des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3226. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 26, 167. — [3]) D. R.-P. Nr. 135 332. — [4]) D. R.-P. Nr. 136 779.

Anilins, den Anthranilsäuremethylester, übertragen. Sie bleibt bei der Bildung des Methylenderivates stehen:



$$CH_3 . O . CO . C_6H_4 . NH—CH_2—NH . C_6H_4 . CO . O . CH_3$$

Geht man aber von der Anthranilsäure aus, führt diese zunächst durch Formaldehyd und Blausäure in ω-Cyanmethylanthranilsäure über:



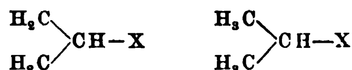
$$HO.CO.C_6H_4.NH.CH_2.CN \longrightarrow CH_3.O.CO.C_6H_4.NH.CH_2.CO.O.CH_3,$$

so kann man aus letzterer auf gewöhnlichem Wege die neutralen Ester der zweibasischen Säure (oder die Nitrilester) gewinnen. Auch Amide und Estersäuren lassen sich darstellen.

Ringschließungen und Ringsprengungen.

I. Kohlenstoffhaltige Ringe.

In einem Vortrage vor der Deutschen chemischen Gesellschaft besprach W. H. Perkin jun.[1]) die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen. Er gab Übersichten über die physikalischen Eigenschaften der Ringkörper im Vergleich mit denen der analogen acyklischen Verbindungen, Verhältnisse, die auch auf dem Gebiet der Cyklopropankörper im Verhältnis zu den Isopropylderivaten

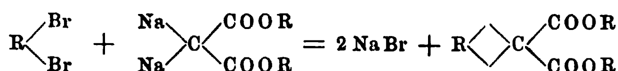


ausführlich von P. Dalle[2]) behandelt worden sind. Perkin kommt zu dem Schlusse, daß das bis jetzt vorliegende Beweismaterial nicht genügend ist, um über die allgemeine Gültigkeit der Baeyerschen Spannungstheorie zu entscheiden, daß es aber den Anschein hat, als ob sie genauer ist für Systeme mit positiven Spannungswinkeln: Äthylen, Tri-, Tetra-, Pentamethylen, als in Bezug auf solche mit negativen Spannungswinkeln: Hexa-, Hepta-, Oktomethylen. Sollte sich dies bewahrheiten, so wäre das eine schöne Illustration für meine Kollisionshypothese: bis zur fünfgliedrigen Kette schwingen die Endatome, ohne sich zu berühren, bei den gliederreicheren Ketten treten bei gewissen Phasen Kollisionen ein, die in den üblichen Modellen durch Aneinanderschlagen der Kugeln bezw. Valenzdrähte veranschaulicht werden. Der Perkinsche Vortrag enthält nicht allein Rückblicke, sondern auch Ausblicke, auf die wir hier nur hinweisen können:

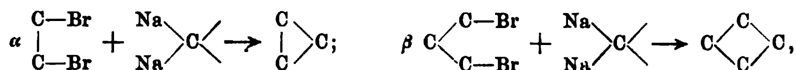
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2091—2129. — [2]) Bull. Académie roy. de Belgique 1902, S. 36.

es fehlt eben noch wie auf fast allen Gebieten der organischen Chemie das lückenlose Vergleichsmaterial brauchbarer quantitativer Bestimmungen und Messungen. Von einzelnen Systemen seien hier zunächst die Beobachtungen von W. Ipatjew[1]) erwähnt. Es handelt sich um Ringschließungen aus Dibromkörpern mittels Natriummalonester:

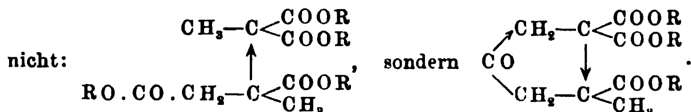


Dibromide, in denen die Bromatome an benachbarten Kohlenstoffen sitzen, geben nur dann Trimethylenderivate, wenn beide Bromatome an primärem oder eines an sekundärem Kohlenstoff haftet. Ist eines primär, das andere tertiär, oder sind beide sekundär untergebracht, so entstehen ungesättigte Bromide. Ist eines sekundär, das andere tertiär, so entstehen neben dem ungesättigten Bromid die Äthylenkohlenwasserstoffe. — Sind die Bromatome in β-Stellungen:

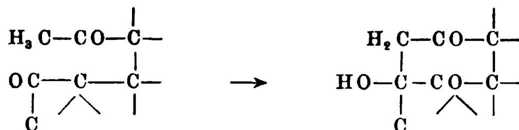


so erhält man Tetramethylenderivate, falls beide Bromatome primär, oder nur eines sekundär gebunden ist; dagegen entstehen γ-substituierte Allylmalonsäuren, falls eines der Bromatome an tertiärem Kohlenstoff sitzt.

Ein anormaler Verlauf der sogenannten Michaelschen Kondensation, nämlich ein Ringschluß, tritt nach J. Svoboda[2]) ein, wenn man Natriummethylmalonester mit Citraconester kombiniert:

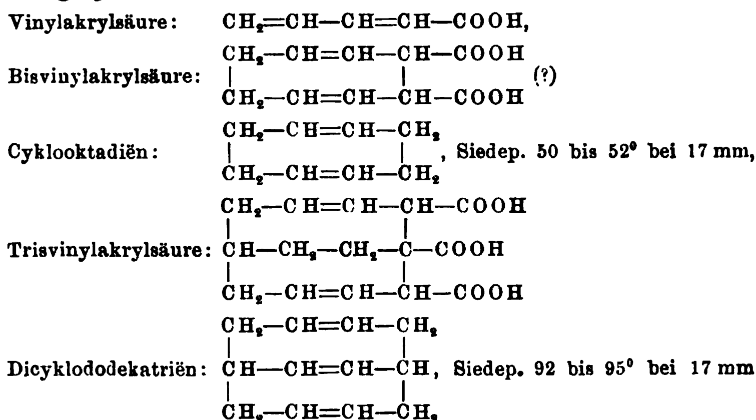


P. Rabe und F. Elze[3]) haben nachgewiesen, daß Basen, wie Pyridin oder Natriumäthylat, 1,5-Diketone, die ein endständiges Methyl enthalten, in Cyklohexanolone umzulagern vermögen:

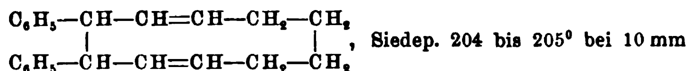


[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 351. — [2]) Monatsh. Chem. 23, 842 — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 323, 83.

Die Umwandlung der ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe in cyklische Kohlenwasserstoffe hat O. Döbner[1]) verfolgt. Es werden nämlich die Säuren beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd vermutlich zunächst di- und trimolekular polymerisiert und dann unter Verlust von Kohlensäure zu den Kohlenwasserstoffen gespalten:



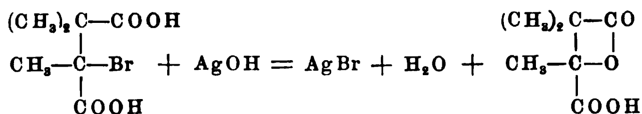
Die Sorbinsäure, $CH_3—C_4H_4—COOH$, lieferte analog das Dimethylcyklooktadiën und das Trimethyldicyklododekatriën, während aus der Cinnamenylakrylsäure, $C_6H_5—CH=CH—CH=CH—COOH$, das Diphenylcyklooktadiën



gewonnen wurde.

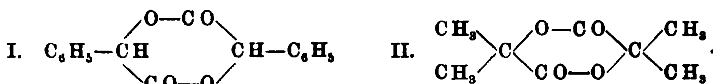
II. Sauerstoffhaltige Ringe.

Bei der Seltenheit der β-Laktone verdient erwähnt zu werden, daß G. Komppa[2]) ein solches von der Trimethyläpfelsäure erhalten hat und zwar genau auf demselben Wege, auf dem A. v. Baeyer und V. Villiger[3]) früher das Dimethylderivat gewonnen hatten:

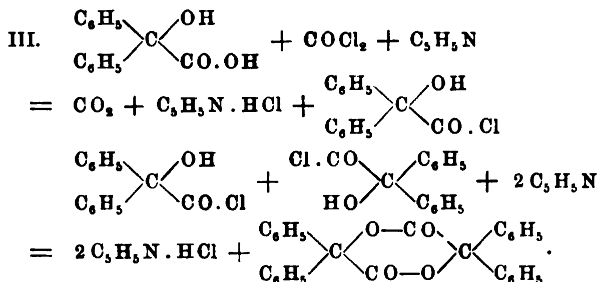


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2129. — [2]) Ibid. 35, 534. — [3]) Ibid. 30, 1954.

Während das **Glykolid**, das **Laktid** und die analoge Verbindung der α-**Oxybuttersäure** leicht entstehen, waren vielfache Versuche, den Ringschluß zum inneren Ester bei der **Mandelsäure** (I) und bei der α-**Oxyisobuttersäure** (II) herbeizuführen, stets resultatlos geblieben:



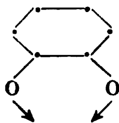
Es wurde namentlich im letzteren Falle [1]) geltend gemacht, daß nur größerer Energieaufwand die durch die kritische Position 1 bis 6 der „gem-Dimethyl"gruppen vorhandene Reaktionsbehinderung werde überwinden können. Nun haben A. **Einhorn** und C. **Mettler** [2]) von solchen „**Doppelestern**" — der **seltene** Druckfehlerteufel in den Berichten spricht vom „**Doppelstern**" — nicht nur die oben formulierten Ester, sondern auch das Derivat der **Benzilsäure** (III) dargestellt, indem sie die **Oxysäuren** mit **Phosgen** in **Pyridinlösung** behandelten:



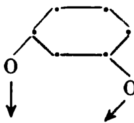
Die Ringschließung tritt bei **niedriger** Temperatur ein. Mir scheint der „Energieaufwand" eben nicht in der Höhe der Temperatur, sondern bei der Erzeugung des an chemischer Energie (Reaktionstendenz) **reichen** Säurechlorids zu stecken.

Energetische und Spannungsverhältnisse spielen bei den Reaktionen mit, die bei den **Dioxybenzolen** Ringschlüsse bringen oder versagen [3]).

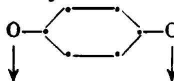
Brenzkatechin



Resorcin

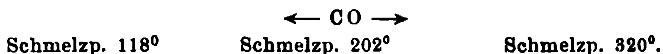


Hydrochinon

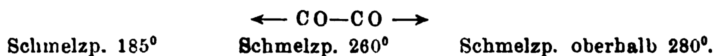


[1]) C. A. **Bischoff**, Liebigs Ann. d. Chem. 279, 109. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3639. — [3]) C. A. **Bischoff** u. A. v. **Hedenström**, Ibid. 35, 3432, 4075, 4086.

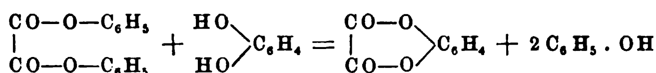
Mit Kohlensäurediphenylester entstanden die Ringe:



Mit Oxalsäurediphenylester entstanden die Ringe:

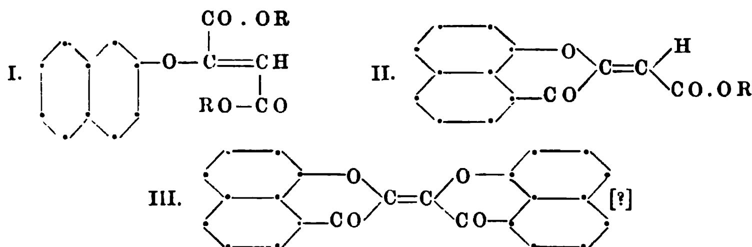


Am glattesten fanden die Umsetzungen beim Brenzkatechin statt: Kombinationen der fünf- und sechsgliedrigen bezw. zweier sechsgliedriger Systeme. Langsamer, bezw. erst bei höherer Temperatur, trat die Phenolabspaltung:



beim Resorcin und Hydrochinon ein. Für die letzten Systemkombinationen ist wegen der Nichtflüchtigkeit der Verbindungen wohl an Polymerisation zu denken. Analoge Gebilde mittels der Diphenylester der Malon-, Glutar- und Phtalsäure zu erzeugen, war nicht möglich, wohl aber konnten Ringkörper, vermutlich auch in polymeren Formen aus der Kombination von Bernsteinsäure mit Brenzkatechin und Hydrochinon, aber nicht mit Resorcin erhalten werden. Wir müssen uns damit begnügen, noch auf einige tricyklische Gebilde hinzuweisen.

Während nach S. Ruhemann [1]) β-Naphtolnatrium mit Chlorfumarester ganz normal reagiert (I):

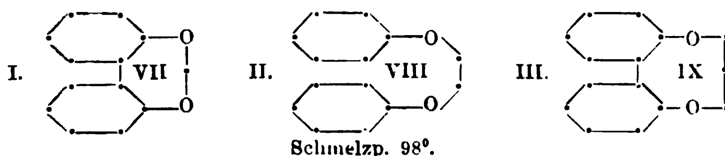


liefert α-Naphtolnatrium die Ringkörper II und III.

Wie oben bei den Brenzkatechinderivaten scheinen auch beim o-Diphenol nur manche Ringkombinationen begünstigt zu sein. Wenigstens konnten O. Diels und A. Bibergeil [2]) nur mittels Äthylenbromid den Körper II erhalten, nicht aber die aus Methylenjodid bezw. Trimethylenbromid zu erwartenden Kombinationen I und III:

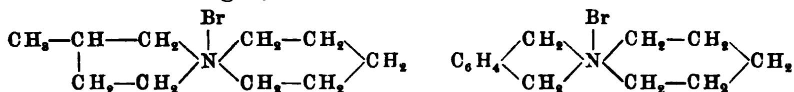
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 419. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 302.

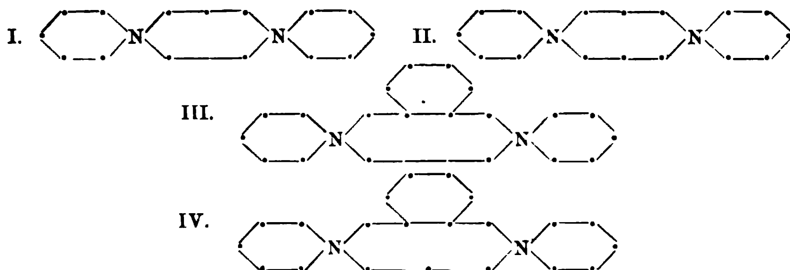


III. Stickstoffhaltige Ringe.

Aus einer Betrachtung über die Beständigkeit der Systeme mit Stickstoff als Ringglied zieht M. Scholtz[1]) den Schluß, daß die sterischen Verhältnisse des dreiwertigen Stickstoffs, soweit sie auf die Ringschließung von Einfluß sind, denen des Kohlenstoffs nahe kommen. Spärlicher sind die Untersuchungen über die Neigung des fünfwertigen Stickstoffs zur Beteiligung an cyklischen Verbindungen. Wenn man anerkennt, daß zwischen den drei Ammoniakvalenzen und der vierten und fünften Valenz, die bei der Bildung quartärer Ammoniumverbindungen wirksam sind, ein prinzipieller Unterschied besteht, so wird man es nicht als selbstverständlich betrachten können, daß ein dreiwertiges Stickstoffatom, das durch Absättigung der vierten und fünften Valenz zum Ringglied wird, dieselben sterischen Verhältnisse zeigt, als wenn es an einer Ringschließung beteiligt ist, die nur die Ammoniakvalenzen in Anspruch nimmt. Die bisherigen Beobachtungen gestatten indes den Schluß, daß zwischen beiden Formen stickstoffhaltiger Ringsysteme in sterischer Hinsicht keine wesentlichen Abweichungen bestehen. Die Neigung zur Bildung solcher Verbindungen, wie z. B.



ist sehr groß. Scholtz, der obige Überlegungen angestellt hat, erzielte nun auch die Bildung von Systemen mit zwei Ammoniumstickstoffen, von denen die folgenden interessant sind:



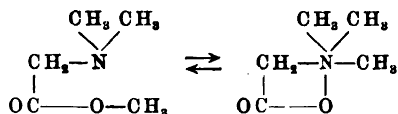
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3047.

Die Körper wurden aus Dipiperidyläthan und Trimethylenbromid (I) bezw. Xylylenbromid (III) und aus Dipiperidylpropan und Trimethylenbromid (II) bezw. Xylylenbromid (IV) als Diammoniumbromide gewonnen.

Zahlreich waren im letzten Jahre wieder die Ringschlüsse bei den vielfach studierten Fünfer- und Sechserringen und ihrer Kombination, z. B. in der Indolgruppe, aber etwas Hervorragendes, ist mir trotz der Fülle des Materiales nicht aufgefallen.

IV. Sauerstoff-stickstoffhaltige Ringe.

Von diesen Systemen hat R. Willstätter[1]) gezeigt, daß die Abhängigkeit des Verhaltens der Karboxylgruppen von ihrer Stellung zum Stickstoff der Amidosäuren viel deutlicher zu Tage tritt, als man dies seither in Bezug auf die Stellung zur Hydroxylgruppe der Oxysäuren (— Glykolid-, Laktid-, Laktonbildung —) kannte. Insbesondere wurden in dieser Hinsicht die Betaïne studiert, deren Bildung ja als Ringschluß anzusehen ist. Die folgende Reaktion ist umkehrbar:



d. h. der Aminoester geht im Rohr beim Erhitzen über seinen Siedepunkt glatt in das α-Betaïn über. Auf die theoretische Seite der Frage[2]) kann hier nicht eingegangen werden. Es ist nur zu erwähnen, daß eine streng physikalische Untersuchung der reziproken Umwandlung sehr erschwert werden dürfte durch Nebenreaktionen (Aminabspaltung). In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsbeziehungen zusammengestellt und zwar bedeutet $M = CH_3$, $A = C_2H_5$.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Die beobachtete Unbeständigkeit des einfachsten β-Betaïns gegen Alkali neben der Beständigkeit von α- und γ-Betaïn bietet den Schlüssel zur Erklärung des Verhaltens zahlreicher Alkaloid-Spaltungs- und Oxydationsprodukte bei der erschöpfenden Methylierung. Es kann hierbei leider nicht mehr ausgeführt werden, wie sich diese Verhältnisse nun in der Gruppe des Tropins, Ecgonins und des Granatanins klarer durchschauen lassen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 584. — [2]) Vergl. J. v. Braun, ibid. 35, 3375.

Zersetzungspunkt	Betain		Ester	Siedepunkt
293°	$M_2N—CH_2$ | | $O—CO$ α	← →	$M_2N—CH_2$ | $MO—CO$	135°
210°	$A_2N—CH_2$ | | $O—CO$ α	→	$A_2N—CH_2$ | $AO—CO$	177°
230—231°	$AM_2N—CH_2$ | | $O—CO$ α	→	$AMN—CH_2—COOM$ $M_2N—CH_2—COOA$	151—152° 149—150°
214°	$A_2MN—CH_2$ | | $O—CO$ α	→	$A_2N—CH_2$ | $MO—CO$	163,5°
126°	$M_2N—CH_2$ \ CH_2 | $O—CO$ / β	←	$M_2N—CH_2—CH_2$ | $MO—CO$	154,5°
222°	$M_2N—CH_2—CH_2$ | | $O—CO—CH_2$ γ	←	$M_2N—CH_2—CH_2$ | $MO—CO—CH_2$	171,5–173°
238°	$M_2N<^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH}>CH_2$ | | O———CO β		$MN<^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH}>CH_2$ Arecolin | $MO—CO$	220°
216°	$MN<^{CH—CH}_{CH=C}>CH$ | / O———CO Trigonellin β		$N<^{CH—CH}_{CH=C}>CH$ | $MO—CO$	209°
237—238°	$M_2N—C<^{CH—CH}_{CH=C}>CH$ | | O————CO β	→	$M_2N—C<^{CH—CH}_{CH=C}>CH$ | $MO—CO$	270°

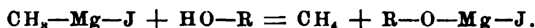
Gruppenreagentien.

Die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung durch organische Substanzen ist bekanntlich keine nur für Aldehyde charakteristische Reaktion. G. T. Morgan und F. M. G. Mick-

lethwait[1]) haben folgende Vergleiche angestellt: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Karbonsäuren, Thionaphtole, Azobenzol, Diazoamidobenzol, Pyridin gaben keine Reaktion; Anilin und Homologe, Diphenylamin, Naphtylamine, Diamine, Piperidin, Iso-β-dinaphtakridin, Morphin (Strychnin, Chinin wenig), Phenole, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Chinon gaben Silberspiegel.

Über farbige organische Eisenverbindungen haben A. Hantzsch und C. H. Desch[2]) gearbeitet. Neu wurden dabei dargestellt die Ferriverbindungen des Benzoylessig-, Oxalessigesters, der Salicylsäure und verschiedener Hydroxamsäuren, wogegen Ferriacetessigester nicht isoliert werden konnte. Die physikalischen Eigenschaften dieser Körper sowie der analogen Aluminiumverbindungen zeigen ein von echten Salzen vielfach abweichendes Verhalten. Sie sind meist in Wasser nicht oder sehr schwer löslich, lösen sich aber leicht in organischen Lösungsmitteln; sie schmelzen unzersetzt, einige lassen sich sogar destillieren. Auf das elektrochemische Verhalten kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

Als Reagens auf die Hydroxylgruppe empfiehlt L. Tschugaeff[3]) die magnesium-organischen Verbindungen. Es entweicht bei der Reaktion mit Hydroxykörpern Methan[4]):



$$CH_3—Mg—J + HO—R = CH_4 + R—O—Mg—J.$$

Das Volumen desselben kommt dem theoretisch erwarteten im allgemeinen ziemlich nahe.

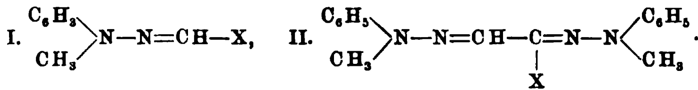
Die üblichen Verfahren zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen, wie die Überführung in Hydrazone, Oxime, Bisulfit- oder Ammoniakverbindungen u. s. w. beruhen auf der Kristallisationsfähigkeit oder Destillierbarkeit der Kondensationsprodukte. C. Neuberg und W. Neimann[5]) beschrieben eine Methode, die frei von den geschilderten Voraussetzungen ist und darauf beruht, daß die Thiosemikarbazone der Aldehyde und Ketone (I)[6]) mit einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze geben, von denen sich besonders die Silbersalze (II) empfehlen:



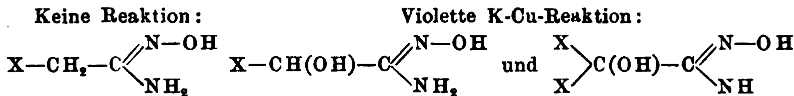
Zur Isolierung von Ketonen empfiehlt C. Neuberg[7]) als ein ausgezeichnetes Reagens das Methylphenylhydrazin. Die Base liefert mit Aldosen und Aminozuckern vom Typus des Glukos-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 1373. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 323, 1. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3912. — [4]) Vergl. Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 835. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2049. — [6]) M. Freund und A. Schander, Ibid., 35, 2602. — [7]) Ibid., 35, 959, 2626.

amins farblose Hydrazone (I), mit den Ketozuckern aber die intensiv gefärbten Osazone (II), die leicht von ersteren getrennt werden können:



Eine charakteristische Reaktion der Amidoxime ist die Bildung grüner, flockiger Kupfersalze. Diese Salze sind teils in Kali nicht löslich, teils lösen sie sich darin mit gelbgrüner, purpurroter oder violetter Farbe. Aus der Zusammenstellung von H. Schiff[1]) geht hervor, daß die der Biuretreaktion ähnlichen letztgenannten Farbenerscheinungen nur auftreten, wenn ein Hydroxyl in α-Stellung vorhanden ist:



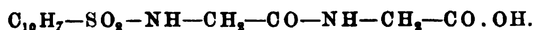
Bei den Aminosäuren steht der Geschmack in einer gewissen Abhängigkeit von der Struktur und, da er manchmal zur Unterscheidung dieser sonst so ähnlichen Stoffe dienen kann, hat E. Fischer[2]) in dankenswerter Weise seine Erfahrungen über diese Dinge zusammengestellt. Süß schmecken alle einfachen α-Aminosäuren der Fettreihe. Bei den β-Aminosäuren tritt der süße Geschmack zurück; γ-Aminobuttersäure hat nur einen schwachen, faden Geschmack. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Oxyaminosäuren: Serin, $HO.CO.CH(NH_2).CH_2.OH$, recht süß; Isoserin, $HO.CO.CH(OH).CH_2.NH_2$, nicht süß. Die α-Pyrrolidinkarbonsäure schließt sich den aliphatischen Verbindungen an, sie schmeckt stark süß. In der aromatischen Gruppe liegen die Verhältnisse anders. Phenylamin, $HO.CO.CH(NH_2).CH_2.C_6H_5$, süß; Phenylaminoessigsäure, $HO.CO.CH(NH_2).C_6H_5$ und Tyrosin nahezu geschmacklos. Bei den zweibasischen Aminosäuren zeigen sich auch Unterschiede: Glutaminsäure, $HO.CO.CH(NH_2).CH_2.CH_2.COOH$, schwach sauer, Asparaginsäure, $HO.CO.CH(NH_2).CH_2.COOH$, stark sauer, fast wie Weinsäure. Ich möchte hierbei noch an die Unterschiede der Asparagine erinnern: d-Asparagin: süßschmeckend, β-l-Asparagin geschmacklos.

Für die Abscheidung der leicht löslichen Aminosäuren aus Gemischen oder Lösungen empfehlen E. Fischer und P. Bergell[3])

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 321, 366. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2662. — [3]) Ibid., 35, 3779.

das β-Naphtalinsulfochlorid, das einen besonders guten Dienst beim Studium der Abbauprodukte des Seidenfibroins leistete, indem eine Verbindung vom Typus des Glycylglycins gefaßt werden konnte:



$$C_{10}H_7-SO_2-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-CO.OH.$$

Bestimmungsmethoden.

Daß sich die mikrochemische Analyse zu einer systematischen qualitativen Methode der Erkennung organischer Verbindungen entwickeln möge, ist vorläufig noch ein Zukunftsbild. Wir wollen aber nicht verfehlen, auf die Bestrebungen von H. Behrens hinzuweisen, denen schon manches über Teerkohlenwasserstoffe und Alkylamine zu danken ist. Neuerdings sind Beobachtungen über die mikrochemischen Reaktionen der Aldehyde und Aldehydsäuren [1]), der Ketone, Chinone und Ketonsäuren [2]) mitgeteilt worden.

Den Mißständen, die die übliche Methode der Elementaranalyse trotz der Reformbestrebungen von Kopfer und Dennstedt immer noch bietet — wie oft will „der Kohlenstoff nicht stimmen“ — versuchte J. Deiglmayr [3]) abzuhelfen. Das Verfahren beruht darauf, daß die im Rohr entwickelten Gase zum Einfluß auf die Brenner des Ofens gebracht werden und so also gewissermaßen die Temperatur automatisch regulieren, falls „es zu schnell geht“. Für gewisse Substanzen mag in der Methode ein Vorteil liegen.

Die Bestimmung von Schwefel wird nach H. C. Sherman [4]) am besten durch Verbrennung in komprimiertem Sauerstoff (Kalorimeter) und Fällung als Sulfat ausgeführt. Auch Phosphor kann man den organischen Substanzen im Bombenkalorimeter entziehen, aber gleiche Resultate erzielt man durch die Schmelze mit Soda und Salpeter oder durch die Zersetzung mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat.

Für die quantitative Bestimmung des Selens haben R. E. Lyons und F. L. Shinn [5]) ein Verfahren ausgearbeitet, das auf dem Erhitzen mit roter rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr beruht. Damit beim Abdampfen kein Verlust an SeO_2 eintritt, wird Silber- und Zinknitrat zugefügt.

Von speziellen Methoden, die im Auszug nicht wiedergegeben werden können, sei noch genannt die schon im Vorjahre [6]) er-

---

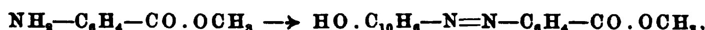
[1]) Chemiker-Ztg. 26, 1125. — [2]) Ibid. 26, 1152. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1978. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1100. — [5]) Ibid. 24, 1087. — [6]) Jahrbuch 11, 185 (1901).

wähnte quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe. R. Clauser und G. Schweitzer[1]) haben nunmehr die Grenzen der Anwendbarkeit zu ermitteln gesucht.

Über das Titrieren mit Phenolphtaleïn, das z. B. für die technische Stearinsäure wichtig ist, haben sich R. Hirsch[2]) und O. Schmatolla[3]) ausgesprochen.

Den Nachweis der gewöhnlichen (d-)Weinsäure mittels Linksweinsäure führt J. N. Brönstedt[4]) so durch, daß er auf die Fällung des Calciumsalzes der racemischen Kombination d + l = Traubensäure hinarbeitet.

Für den Anthranilsäuremethylester, die einzige primäre Base:



$$NH_2—C_6H_4—CO.OCH_3 \longrightarrow HO.C_{10}H_6—N{=}N—C_6H_4—CO.OCH_3,$$

die seither in ätherischen Ölen aufgefunden worden ist, hat E. Erdmann[5]) eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die auf der Bildung von Azofarbstoffen beruht: Titration der Diazoverbindung mit β-Naphtol. A. Hesse und O. Zeitschel[6]) fanden, daß die Methode nicht anwendbar ist auf die Bestimmung des Esters in ätherischen Ölen. Sie gibt aber genaue Resultate in Verbindung mit der von den genannten Autoren[7]) angegebenen Methode: Lösen der Komposition in Äther und Fällen mit Ätherschwefelsäure.

Regelmäßigkeiten bei Reaktionen.

Am Schlusse seiner Betrachtungen über Kohlenstoffdoppelbindung und Karbonyl kommt D. Vorländer[8]) auf den Vergleich zwischen Estern und Säureamiden und findet, daß letztere an Reaktionsfähigkeit den ersteren nachstehen, falls es sich um die Addition von Zimtsäurederivaten und Natriummalonester handelt. Dabei war trotz des großen Unterschiedes in der Stärke der Basen Piperidin und Diphenylamin kein Sprung in dem Verhältnis der Säurederivate zu beobachten. Basische Reste in Nachbarstellung zum Karbonyl sind also nicht imstande, den sogenannten negativen Einfluß des Karbonyls der Stärke der Basen entsprechend abzuschwächen oder ganz aufzuheben. Die charakteristischen Wirkungen des Karbonyls sind demnach nicht ausschließliche Folge der „negativen" Natur[9]), sondern beruhen auf anderen noch unbekannten Eigenschaften.

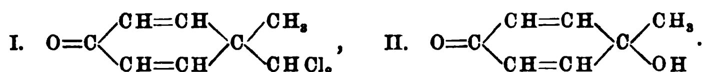
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4280 — [2]) Ibid. 35, 2874. — [3]) Ibid. 35, 3905. — [4]) Zeitschr. analyt. Chem. 42, 15. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 24. — [6]) Ibid. 35, 2355. — [7]) Ibid. 34, 296. — [8]) Liebigs Ann. d. Chem. 320, 76. — [9]) Vergl. Ibid. 320, 99—122.

Bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole (Reimersche Reaktion) bilden sich Oxyaldehyde:

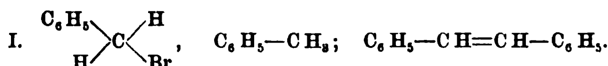


Das genaue Studium dieser Reaktion ergab, daß unter Umständen cyklische chlorhaltige Ketone entstehen:

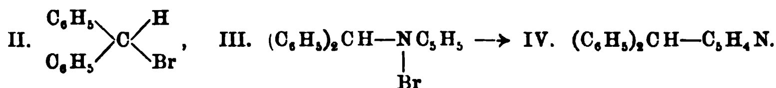


Als Regel hierfür haben K. Auwers und F. Winternitz[1]) erkannt, daß alle in para-Stellung alkylierten Phenole im Sinne dieses Schemas (I) reagieren, so daß man hierdurch an das Gleichartige bei den Chinolen (II) erinnert wird.

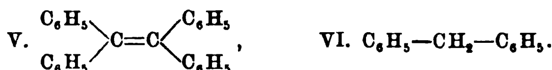
Eine kleine Reaktionsgruppe, bei der es sich um den Austausch von Halogen gegen Pyridin handelt, hat A. E. Tschitschibabin[2]) durchgearbeitet:



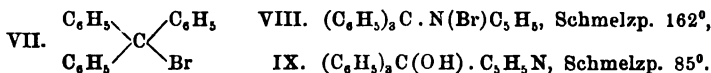
Benzylhalogenid (I) liefert beim Kochen oder beim Erhitzen im Rohr Toluol und Stilben. Diphenylbrommethan (II) gibt bei Zimmertemperatur Pyridinbromdiphenylmethylan:



Im Rohr oder an der Luft beim Erhitzen entstehen: neben sehr wenig Diphenylpyridylmethan (IV), hauptsächlich Tetraphenyläthylen (V) und Diphenylmethan (VI):



Triphenylbrommethan (VII) gibt das Additionsprodukt VIII, das durch Wasser in Triphenylkarbinol und Pyridinbromhydrat zerlegt wird:



Bei überschüssigem Pyridin entsteht mit Wasser die Verbindung IX. Analog wie Pyridin wirken Chinolin und Phenylhydrazin[3]). Triphenylchlormethan wirkt nicht auf Pyridin.

---

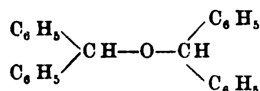
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 465. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 34, 130—140. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4007.

Bei der Umsetzung von **Kohlensäurediphenylester** wurden folgende Unterschiede beobachtet[1]):

Anilin gibt Diphenylharnstoff: $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$.

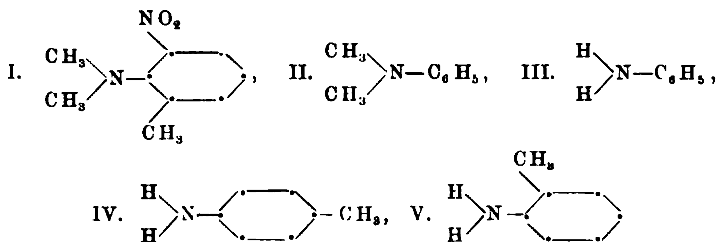
Diphenylamin reagiert nicht, wohl aber mit Oxalsäurediphenylester zum halbseitigen Produkt: $C_6H_5.O.CO.CO.N(C_6H_5)_2$.

Mit Benzylalkohol gibt Kohlensäurediphenylester die folgenden Produkte: $H_2O + CO_2 + C_6H_5.O.CH_2.C_6H_5$ = Phenylbenzyläther, Oxalsäurediphenylester aber Phenol und Oxalsäuredibenzylester: $C_6H_5.OH + C_6H_5.CH_2.O.CO.CO.O.CH_2.C_6H_5$. Benzhydrol gibt beim Erhitzen mit Diphenyloxalat, den Äther:



während Triphenylkarbinol nur eine additionelle Verbindung aber keine Umsetzung gibt. Auf diesem Gebiet des Vergleiches von primären, sekundären und tertiären Phenyl- bezw. Benzylverbindungen ist noch viel zu tun.

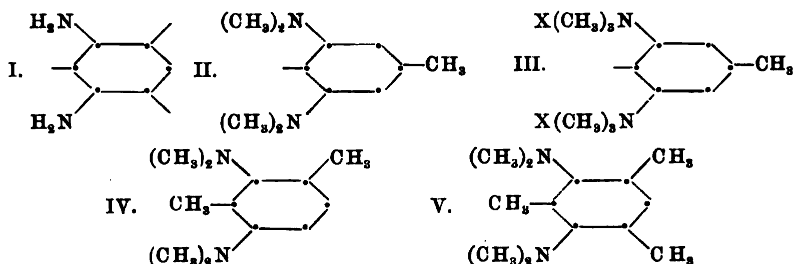
In bezug auf die Bildung quaternärer aromatischer Basen, Prozesse, die sich als Verkettungen, Substitutionen und Additionen abspielen, hat S. Schliom[2]) folgendes gefunden:



ortho-Nitrodimethyl-o-toluidin (I) vermag überhaupt keine quaternäre Base zu bilden. Beim Anilin bildet sich das quaternäre Salz leichter, wenn man von der tertiären (II), als von der primären Base (III) ausgeht, beim para-Toluidin (IV) ist das Umgekehrte der Fall. p-Toluidin geht überhaupt am leichtesten in die quaternäre Base über, während o-Toluidin (V) nur wenig davon bildet. Das Vorhandensein einer Seitenkette in p- oder m-Stellung zum Amin bewirkt also, daß die quaternäre Base leichter aus der primären, als aus der tertiären entsteht; eine Seitenkette in ortho-Stellung erschwert sehr, zwei verhindern die Bildung der höchsten Sättigungsstufe.

[1]) C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3433—3442. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 252.

G. T. Morgan[1]) verfolgte den Einfluß von Substitution auf die Reaktionsfähigkeit der aromatischen m-Diamine (I). Der schrittweise Ersatz der drei den Stickstoffatomen benachbarten



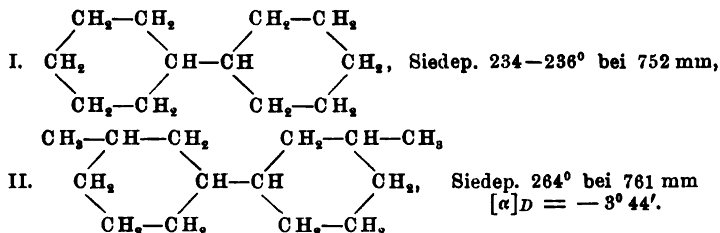
Wasserstoffatome durch Methyle vermindert die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen gegen methylierende Agentien, so daß die Gebilde II, III und IV nicht aber V erhalten werden konnten.

Für unsere Besprechung der einzelnen Körperklassen drängen sich als interessanteste

I. Kohlenwasserstoffe

wieder die der Naphtha, das Acetylen, das Benzol und die Triphenylmethylderivate auf. Infolge mehrfacher Arbeiten sind zu diesen alten Bekannten auch zahlreiche Derivate des Phenanthrens gekommen, auf die wir hier um so weniger einzugehen brauchen, als ein großer Teil in die oben erwähnte Monographie von Kunz aufgenommen worden ist.

Aus dem Hexamethylen der kaukasischen Naphtha hat N. Kursanoff[2]) durch Chlorierung, Ersatz des Chlors durch Jod und schließliche Einwirkung von Natrium das Dicyklohexyl (I) gewonnen und auf demselben Wege, ausgehend vom Methylcyklohexanon (aus Pulegon) das optische aktive Dimethylderivat (II) erhalten:



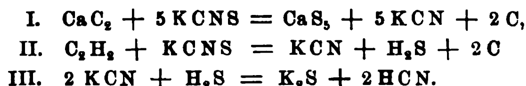
[1]) Chem. Soc. Journ. **81**, 650. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 221.

Synthesen verschiedener „Petrole“ erzielten P. Sabatier und J. B. Senderens[1]), indem sie Acetylen bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur in Gegenwart von fein verteiltem Nickel durch überschüssigen Wasserstoff hydrierten. Die als Nebenprodukte auftretenden flüssigen Kondensationsprodukte[2]) gleichen in ihren Eigenschaften dem amerikanischen Petroleum. Die flüssigen Kondensationsprodukte, die aus Acetylen und Nickel bei 200° entstehen, liefern bei der weiteren Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff und Nickel ein Gemisch von Methan- und Naphthenkohlenwasserstoffen, das dem kaukasischen Petroleum sehr ähnlich ist. Wird diese nachträgliche Hydrierung bei 300° vorgenommen, so tritt teilweise Zersetzung der Cyklohexane ein und, indem ungesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe auftreten, entspricht das Gemisch nunmehr dem galizischen Petroleum. Aus diesen Befunden wird ein Beitrag zur Theorie der Bildung der natürlichen Petrole abgeleitet. Man soll annehmen, daß im Erdinnern freie Alkali- und Erdalkalimetalle und Karbide dieser Metalle vorhanden sind. Beim Eindringen von Wasser bildet sich Wasserstoff und Acetylen. Treffen diese beiden Gase in wechselnden Verhältnissen gemischt auf ihrem weiteren Wege auf fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, so treten die oben für Nickel nachgewiesenen Reaktionen ein. Aus dieser Hypothese würde sich also die Verschiedenheit der bekannten Petroleumsorten erklären lassen.

Vom Acetylen ist weiter zu berichten, daß J. Billitzer[3]) die saure Natur desselben festzustellen suchte. Er berechnete, daß eine bei Atmosphärendruck mit Acetylen gesättigte Lösung etwa $^{1}/_{4000}$ der Acidität einer Kohlensäurelösung besitzt.

Mercuroacetat gibt mit Acetylen eine graue Fällung, $C_2Hg_2 . H_2O$. Das Wasser kann nicht durch Erhitzen entfernt werden, da die Verbindung bei 100° sich zersetzt. Mercuriacetat gibt den Körper $3\,C_2Hg . 2\,HgO . 2\,H_2O$. Er ist nicht explosiv. Säuren liefern Aldehyd. Diese Beobachtungen stammen von E. Burkard und M. W. Travers[4]).

Nach O. Sandmann[5]) wird Acetylen von Tetrachlorkohlenstoff, $2\,C_2H_2 + CCl_4 = 4\,HCl + 5\,C$, unter Rußabscheidung in der Hitze zerlegt. In analogem Sinne wirken Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bromoform. Auch aus Calciumkarbid und Kaliumrhodanat (I) sowie aus letzterem mit Acetylen (II) entsteht Kohlenstoff:



I. $CaC_2 + 5\,KCNS = CaS_5 + 5\,KCN + 2\,C$,

II. $C_2H_2 + KCNS = KCN + H_2S + 2\,C$

III. $2\,KCN + H_2S = K_2S + 2\,HCN$.

[1]) Compt. rend. 134, 1185. — [2]) Ibid. 131, 187. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 535. — [4]) Chem. Soc. Journ. 81, 1270. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 543.

Dem Nebenprozeß III entstammt noch Blausäure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Jodoform aus Acetylen benutzt O. Le Comte[1]) die von Kutscherow erhaltene Verbindung $Hg.C_2H_2.Cl_2$, die mit Jod und Natronlauge geschüttelt wird.

Aus den Untersuchungen von H. Kauffmann über das Ringsystem des Benzols[2]) werden Schlüsse auf die Konstitutionen des Benzols gezogen. Es handelt sich bekanntlich[3]) um das violette Aufleuchten von Dämpfen unter dem Einfluß von Teslaströmen einerseits und um die Anomalie der magnetischen Molekularrotation andererseits, die auch über nichtleuchtende Stoffe Aufschluß zu geben vermag. Das Benzol tritt nun in verschiedenen Zuständen auf, für die die genannten Erscheinungen als Maßstäbe gelten. Das, was als „X-Zustand" bezeichnet wird, umschließt in Wirklichkeit ebenso viele Einzelzustände, als es leuchtfähige Stoffe gibt. Ordnet man alle leuchtfähigen Stoffe nach abnehmenden Werten ihres Leuchtvermögens, so erhält man eine Reihe, in der die Zustände kontinuierlich aufeinander folgen. Diese Stoffe müssen alle die gleiche Konstitution haben, denn nach der Valenzlehre kann sich die Konstitution nur sprungweise und nicht kontinuierlich ändern. Da sich die Äther und die freien Phenole gegen Teslaströme beinahe gleich verhalten, so darf aus dem Leuchten des Trimethylphloroglucins auch auf das experimentell nicht erreichbare Leuchten des Phloroglucins selbst geschlossen werden, zumal auch aus den Absorptionsspektren für beide Körper beinahe Gleichheit der Zustände hervorgeht. Für die genannten Körper hat man mit A. v. Baeyer die Kekulésche Formel (I) anzunehmen, während die Phtalsäure nach demselben Autor der Clausschen Formel (II) entspricht:

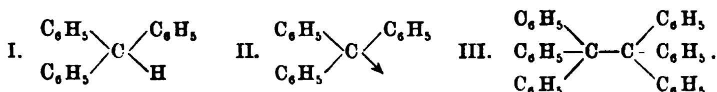


In der Tat blieb bei dem Methyl- und Äthylester der Phtalsäure das Leuchten aus, auch das Anhydrid zeigte keine Leuchtfähigkeit. Gegen diese Annahme sprechen aber die Erscheinung der magnetisch-optischen Anomalie, ferner Beobachtungen über Enole und Enoläther, die wir im einzelnen nicht anführen können. Mit Rücksicht auf die im folgenden zu besprechende Erscheinung der „Halochromie" sei noch erwähnt, daß für Triphenyl- und Trianisylmethan der „X-Zustand" und mithin chinoide Formen vermutet werden, nicht aber für Dibenzal- und Dianisalaceton. Kauffmann meint, die festgestellten

[1]) J. Pharm. Chim. 16, 297. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1725; 34, 682; 35, 473, 1321, 13668. — [3]) Vergl. Jahrbuch 10, 438 (1900).

Widersprüche wiesen mit Sicherheit darauf hin, daß ein und dasselbe Benzolderivat sich mehreren Konstitutionsformeln entsprechend verhält. Zu den obigen käme insbesondere noch die Dewarsche (III). Nur von dieser und der Diagonalformel (II) kann der Leuchtzustand herrühren. Die mit Hilfe einer symbolischen Zeichensprache entwickelte Theorie deckt sich vollständig mit den gegenwärtig herrschenden Ansichten über die Valenzlehre. — Für den Übergang der Kekuléschen Form in die Diagonalform bei der kritischen Temperatur plädierte J. J. Kanonikoff[1]) auf Grund von spektroskopischen Messungen, worauf P. Walden[2]) kürzlich aufmerksam machte.

Auch im letzten Jahre ist für das Verhältnis des Triphenylmethans (I) zum Triphenylmethyl (II) und zum Hexaphenyläthan (III) interessantes Material erbracht worden:



M. Gomberg[3]) hatte als einen der Hauptgründe für die Dreiwertigkeit des Kohlenstoffes im Triphenylmethyl die direkte Addition eines Jodatomes angesehen. Das Studium dieses früher nur mit wenig befriedigender Ausbeute erhaltenen Körpers wurde nun fortgesetzt. Bei dieser Gelegenheit wurde die in großen ausgezeichneten, ganz farblosen Kristallen erhaltene Benzolverbindung $C_{19}H_{15} + C_6H_6$ beschrieben und aus ihr das Triphenylmethyl $C_{14}H_{15}$ kristallinisch und analysenrein gewonnen. Es ist im trockenen Zustande ein ziemlich beständiger Körper, man kann es kurze Zeit der Luft aussetzen, ohne Oxydation befürchten zu müssen. Anfangs ist es farblos, wird aber schnell gelb. Auch seine Äther-, Ester- und Benzolverbindungen sind farblos, aber die Lösungen des Kohlenwasserstoffes, sowie die der genannten Derivate sind gelb. Diese Lösungen sind so lange beständig, als sie vor Zutritt des Sauerstoffs geschützt sind: an der Luft tritt unter Entfärbung Bildung des Superoxyds, $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$, ein. Das aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff gebildete Jodderivat, $(C_6H_5)_3CJ$, ist ein Analogon der auf anderem Wege erhaltenen bekannten Chlor- und Bromderivate. Alles zugegebene Jod wird beim Titrieren ausschließlich zur Bildung des genannten Körpers verbraucht, d. h. das Jod addiert sich nur an ein Kohlenstoffatom. Das Jod ersetzt aber auch den Äther bezw. Ester in den Additionsprodukten. Ferner hat Gomberg verschiedene Umsetzungen des Jodids mit organischen Basen aufgeklärt. Auch das Molekulargewicht

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 33, 219. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2019. — [3]) Ibid. 35, 1824.

des Triphenylchlormethans [1]) wurde in Benzol kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt: Anzeichen einer Dissoziation



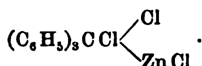
$$2\,(C_6H_5)_3CCl \longrightarrow Cl_2 + 2\,(C_6H_5)_3C$$

waren nicht wahrzunehmen. Unter Berücksichtigung der gleich zu besprechenden Arbeiten von A. v. Baeyer und V. Villiger, sowie von P. Walden und von F. Ullmann faßt Gomberg [2]) seine Erklärung der Farbenerscheinungen dahin zusammen: Das farblose Triphenylmethyl geht in organischen Solventien unter Bildung von gelben Triphenylmethylpseudoionen in Lösung:



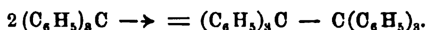
$$(C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_6)_3C^-$$

Die Triphenylhalogenmethane sind in Benzol, Äther u. s. w. farblos, sie spalten sich in diesen Solventien nur spurenweise in die entsprechenden Pseudoionen. Durch Einbringen von Metallen werden die wenigen vorhandenen Chlorpseudoionen als Metallchlorid entfernt, das so gestörte Gleichgewicht führt zur weiteren Pseudoionisierung. Die so entstehenden Triphenylmethylionen verursachen die gelbe Farbe der Lösungen. In dissoziierenden Solventien, zu denen nach Walden [3]) auch die konzentrierte Schwefelsäure gehört, sind echte gelbe Triphenylmethylionen vorhanden. Das Triphenylkarbinol ist basisch und farblos, gibt aber mit konzentrierten Säuren Salze, die sich in den Säuren unter Entstehung des gelben Triphenylmethylions lösen. Mit Metallsalzen geben die Triphenylhalogenmethane Doppelsalze, die im festen wie im gelösten Zustande gefärbt sind. Ihre Färbung verdanken sie dem Pseudoion Triphenylmethyl, gerade wie das feste und das gelöste Kaliumpermanganat ihre Farbe dem Permanganion verdanken. Als Konstitutionsformel kann z. B. die folgende angeführt werden:



$$(C_6H_5)_3CCl\langle^{Cl}_{ZnCl}.$$

Um gleich Gombergs weitere Arbeiten [4]) hier anzuschließen, sei erwähnt, daß dieser Forscher unabhängig von Ullmann und Borsum (s. u.) folgende Bildungsweisen des Hexaphenyläthans beobachtete: als Nebenprodukt tritt der Körper auf bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Benzol, er bildet sich ferner bei der Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan in Eisessig, und zwar in der Wärme, während in der Kälte bekanntlich Triphenylmethyl entsteht. Es scheint also die Essigsäure eine katalytisch-polymerisierende Wirkung zu üben:



$$2\,(C_6H_5)_3C \longrightarrow = (C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2397. — [2]) Ibid. 35, 2406. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 383. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3914.

Der neue Kohlenwasserstoff, den zuerst F. Ullmann und W. Borsum[1]) aus Triphenylchlormethan bezw. Triphenylkarbinol, Zink, Essigsäure und Stannochlorid dargestellt haben, stellt farblose kleine Kristalle dar vom Schmelzp. 231° (korr.). Er siedet bedeutend höher als Schwefel, löst sich reichlich in warmem Benzol und Toluol, in anderen Solventien aber nur wenig. Gegen Oxydationsmittel ist er sehr beständig, er hat vollständig den Charakter einer gesättigten Verbindung. Man darf gespannt sein, unter welchen Bedingungen eine Rückwärtsdissoziation stattfindet.

II. Sauerstoffverbindungen.

Als Übergang zu den Sauerstoffverbindungen besprechen wir hier die Resultate, die P. Walden[2]) bei seinen Messungen verschiedener **Halogen-** und **Hydroxy**körper gewonnen hat. Es wurden in flüssigem Schwefeldioxyd die elektrolytischen Dissoziationskonstanten bestimmt. Triphenylkarbinol erwies sich als ein relativ guter Elekrolyt, der etwa zwischen die tertiären Basen Chinolin, Pyridin, α-Picolin und das Dimethylpyron einzureihen ist. Trimethylkarbinol verhält sich dagegen ganz anders. Man hat es also im vorliegenden Falle mit einer „positivierenden“ Wirkung der Phenylreste zu tun (? der Herausgeber). Nach den Messungen der Halogenderivate sind diese selbst als Salze des Karbinols anzusehen. Während primäre und sekundäre Karboniumsalze nur farblose Lösungen lieferten und kein nennenswertes Leitvermögen zeigten, ergab sich für Trimethylmethyljodid, $(CH_3)_3C.J$, eine nennenswerte Leitfähigkeit, so daß man vom Kation, $(CH_3)_3C$, sprechen kann. Auch Dipentendibromhydrat und -dijodhydrat, $C_{10}H_{16}.2JH$ sowie Dipentendihydrojodid, $C_{10}H_{16}\,2JH$, erwiesen sich als Stromleiter bezw. gute Elektrolyte. Aus den verschiedenen, auch an Doppelverbindungen mit Metallsalzen gemachten Beobachtungen, wird der Schluß gezogen, daß es nur die tertiären Karboniumsalze (Chloride, Bromide, Jodide) sind, die eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit besitzen, daß nur sie schwache Elektrolyte — Salze — repräsentieren. Es bestimmt daher die Anzahl der am vierwertigen Kohlenstoffatom befindlichen Reste die Fähigkeit der elektrolytischen Dissoziation seiner Halogenverbindungen; der Grad der Dissoziation wird in hohem Maße durch die Natur dieser Radikale bestimmt. Besonders befähigt, Basen zu bilden, erscheint das Phenyl dem Kohlenstoff gegenüber, ebenso wie dies ja für

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2877. — [2]) Ibid. 35, 2019.

Jod bei Jodoniumbasen beobachtet wurde, während das Phenyl zur Bildung von Ammonium- und Sulfoniumbasen bekanntlich nicht beiträgt.

Des Zusammenhangs wegen schließen wir hier gleich die A. v. Baeyer und V. Villiger[1]) zu verdankenden Neuentdeckungen an. Sie sind zu der soeben besprochenen Triphenylmethangruppe zu registrieren. Den Ausgangspunkt bildete die auffallende Tatsache, daß die **Oxoniumsalze** des Dibenzalacetons (I) eine intensive Färbung zeigen: „Halochromie“. Schon Claisen hatte beobachtet, daß das Chlorhydrat intensiv orange gefärbt ist. Das Jodhydrat ist sogar schwarz. Es wurden als Vergleichsobjekte das p-Anisalaceton (II) und das Dianisalaceton (IV) dargestellt.

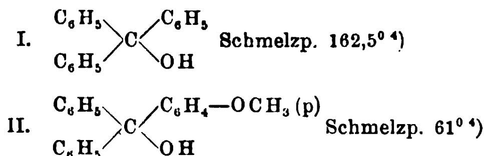
I. $C_6H_5—CH=CH—CO—CH=CH—C_6H_5$ Schmelzp. 112°; gelb,

II. $(p)CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—CO—CH_3$ Schmelzp. 72 bis 74°; farblos,

III. $(p)CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—CO—CH=CH—C_6H_5$ Schmelzp. 96,5°; gelb,

IV. $CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—CO—CH=CH—C_6H_4—O—CH_3$ Schmelzp. 129 bis 130°; gelb.

Der zweite Körper löst sich mit gelber Farbe in Salzsäure, besitzt aber nur ganz schwache „Halochromie“. Letztere ist ausgeprägt beim IV. Produkt, das auch viel basischer ist als I: so wurden violette Nadeln des Sulfats $2C_{19}H_{18}O_3 + 3H_2SO_4$ aus der Eisessiglösung mittels Schwefelsäure gewonnen. Bei der Zersetzung mit Wasser trat hier, wie bei allen anderen Salzen, keine Chinonbildung auf, sondern es wurde die Ausgangsbase zurückgewonnen. Ferner[2]) wurde das p-Methoxydibenzalaceton (III), gelbe Nadeln, Schmelzp. 96,5°, das Di-orthoderivat (IV), Schmelzp. 125°, leuchtend gelbe Blätter[3]), und das Di-metaderivat (IV), gelbe Nadeln, Schmelzp. 52 bis 54°, dargestellt. Diese Basen wurden, wie unten zusammengestellt ist, mit den folgenden Abkömmlingen des Triphenylkarbinols verglichen:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1189—1201. — [2]) Ibid. 35, 3022. — [3]) H. Petrenko-Kritschenko, ibid. 31, 1508. — [4]) Vgl. A. Bistrzycki und C. Herbst, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3133.

III. (p) $CH_3O—C_6H_4$ \> C < $C_6H_4—OCH_3$ (p), C_6H_5 / \ OH Schmelzp. 100 bis 101°[1])

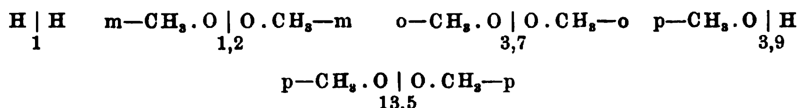
IV. (p) $CH_3O—C_6H_4$ \> C < $C_6H_4—OCH_3$ (p), p $CH_3O—C_6H_4$ / \ OH Schmelzp. 83,5 bis 84°

V. o—o—o $(CH_3O)_3$ Schmelzp. 181°

VI. m—m—m $(CH_3O)_3$ Schmelzp. 119,5°

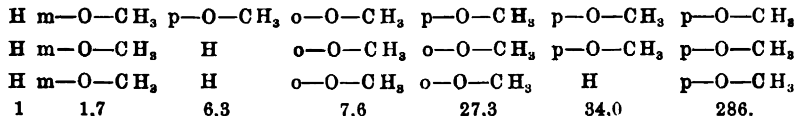
VII. p—o—o $(CH_3O)_3$ Schmelzp. 109 bis 110°

Von diesen Verbindungen wurde die Stärke der Basizität gemessen. Die Methode gründet sich auf die Entfärbung der Eisessigschwefelsäurelösungen durch verdünnten Alkohol. Für die Gruppe des Dibenzalacetons ergab sich folgende Skala, in der 1 die Basizität der Muttersubstanz bedeutet:



H | H	m—CH_3.O | O.CH_3—m	o—CH_3.O | O.CH_3—o	p—CH_3.O | H	p—CH_3.O | O.CH_3—p
1	1,2	3,7	3,9	13,5

Für die Triphenylkarbinolderivate wurde folgende Skala ermittelt:



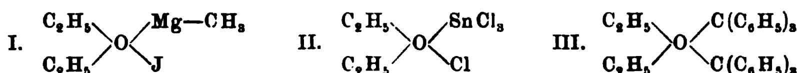
H	m—O—CH_3	p—O—CH_3	o—O—CH_3	p—O—CH_3	p—O—CH_3	p—O—CH_3
H	m—O—CH_3	H	o—O—CH_3	o—O—CH_3	p—O—CH_3	p—O—CH_3
H	m—O—CH_3	H	o—O—CH_3	o—O—CH_3	H	p—O—CH_3
1	1,7	6,3	7,6	27,3	34,0	286.

Die erhaltenen Zahlen nähern sich der Potenzenreihe: 1 : 3,9 : 15,2 (Dibenzalaceton); die Methoxylgruppe wirkt in para am stärksten, in meta am schwächsten. Beim Triphenylkarbinol steigt gleichfalls die Basizität nach dem Potenzengesetz, wenn man Phenyl mit para-Anisyl vergleicht: 1 : 6,5 (statt 6,3) : 42,2 (statt 34) : 275 (statt 286). Der Einfluß der Stellung der Methoxylgruppe ergibt sich aus folgendem Verhältnis $(m)_3 : (o)_3 : (p)_3 = 1 : 1,7 : 7,6 : 286$. Die verhältnismäßig enorme Basizität der Tri-p-Verbindung erklärt sich nach dem Potenzengesetz sehr einfach. Auch für die p-o-o-Verbindung stimmt das Gesetz. Daß der basisch machende Einfluß des p-Methoxyls stärker beim Triphenylkarbinol, als beim Dibenzalaceton hervortritt, kann nach der Ansicht v. Baeyers und Villigers vielleicht dadurch erklärt werden, daß er sich im ersten Fall auf das eine OH tragende Kohlenstoffatom konzentriert, im

[1]) Vgl. W. Feuerstein und A. Lipp, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3253.

letzteren Falle aber sich auf einen größeren Komplex verteilt. Auf die Gründe, die gegen die Annahme von vierwertigem Sauerstoff von den genannten Autoren angeführt werden, sowie auf die Ansichten von A. Werner[1]) können wir hier nicht näher eingehen, zumal die Frage über die Existenz isomerer Oxoniumsalze noch nicht genügend geklärt ist. Wir müssen aber zur Orientierung unserer Leser doch noch anführen, daß P. Walden[2]) die Vorgeschichte der Vierwertigkeit sowie die Anzeichen anderer Valenzzahlen des Sauerstoffs behandelt hat, daß A. Coehn[3]) gezeigt hat, wie das Dimethylpyron mit dem Wasserstoff zur Kathode wandert und daß endlich O. Sackur[4]) eine Reihe vergleichender Messungen zur Aufklärung der Natur des Cineols ausgeführt hat.

Über die Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs haben sich A. v. Baeyer und V. Villiger[5]) dahin geäußert, daß man eine ganze Reihe von schon bekannten Körpern unter den gleichen Typus wird bringen können. Dahin gehört die von Grignard entdeckte Verbindung von Äther mit Methylmagnesiumjodid (I), die den Produkten der Addition von Äther an negative Metallchloride (II) entspricht. Die amphotere Natur des Sauerstoffs zeigt sich aber auch in der Vereinigung des Äthers mit Triphenylmethyl, in welcher Verbindung (Gomberg III) der Sauerstoff mehr einen negativen Charakter zu besitzen scheint:



Von den salzartigen Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs mit Äthylalkohol (3 Mol.) und Methylalkohol ist zu erwähnen, daß diese Körper in guten Kristallen zu erhalten sind, daß Doppelverbindungen gleichfalls in kristallisiertem Zustand darstellbar sind, wie z. B. $(CN)_6FeH_4 + CH_4O + C_2H_5.O.C_2H_5$, daß endlich auch Aceton eine äquimolekulare kristallisierte Verbindung mit der genannten Säure gibt. Ferner sind, unter Vergleichung mit den Salzen der Karboxylsäuren mit organischen Basen, Phenolate sauerstoffhaltiger Substanzen dargestellt und mit den aus Karboxylsäuren und organischen Basen gebildeten Salzen verglichen worden. In der folgenden kleinen Tabelle bedeutet die erste Zahl Phenolmolekeln:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Auch ein paar neue Salze des Diäthyloxalats mit Zimtaldehyd, Schmelzp. 60 bis 62°, mit Cineol (sehr labil) wurden

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 322, 296—351. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1764—1772. — [3]) Ibid. 35, 2673. — [4]) Ibid. 35, 1243. — [5]) Ibid. 35, 1201.

	Resorcin	Hydrochinon	Pyrogallol
Cineol	1 : 2	—	1 : 1
Oxalester	—	1 : 1	—
Zimtaldehyd	—	1 : 2	—
Dimethylpyron	—	1 : 1	—
Amylenhydrat	—	1 : 1	—
Trimethylkarbinol	—	1 : 1	—
Kampfer[1]	1 : 1 und 1 : 2	—	—

beschrieben. Zum Schluß wurde die Ansicht geäußert, daß auch die Phosphor- und Arsensäureverbindungen von Klages und von Raikow in die Klasse der Oxoniumsalze gehören.

Wir haben noch einiges über die Hydroxyverbindungen zu verzeichnen. Auf die Berechnung der Zahl der Klassen mehrwertiger Alkohole und ihrer Oxydationsprodukte, die R. Anschütz[2]) durchgeführt hat, kann nur hingewiesen werden, für die Ausbildung der „systematischen Mannigfaltigkeitslehre" sind solche Vorarbeiten notwendig.

P. N. Raikow[3]) hat die Entflammungstemperatur der einwertigen Fettalkohole und ihrer wässerigen Lösungen bestimmt. Von allgemeinerem Interesse dürfte die „Entflammbarkeitsgrenze" sein. Sie liegt für

$HO.CH_3$	zwischen der	7,5-	und	5	proz.	Lösung
$HO.CH_2.CH_3$	„ „	4-	„	3	„	„
$HO.CH_2.CH_2.CH_3$	„ „	4-	„	3	„	„
$CH_3.CH(OH).CH_3$	„ „	5-	„	2,5	„	„
$HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	„ „	3-	„	—	„	„
$HO.CH_2.CH(CH_3)_2$	„ „	2-	„	1	„	„
$HO.C(CH_3)_3$	„ „	2-	„	1	„	„
$HO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	„ „	1,3-	„	1	„	„
$HO.C(CH_3)_2.C_2H_5$	„ „	1-	„	0,5	„	„
$(HO.CH_2.CH:CH_2)$	„ „	(2-)	„	(1)	„	„

Allylalkohol entflammt sich also noch in verdünnterer Lösung als Propylalkohol.

Zur Darstellung von absolutem Alkohol aus starkem Spiritus schlägt S. Young[4]) vor, eine Mischung mit Benzol zu destillieren. Dabei entsteht 1. eine ternäre Mischung (Alkohol, Wasser, Benzol) vom Siedep. 64,85°, 2. eine der drei möglichen binären Mischungen (A + B Siedep. 68,25°; B + W Siedep. 69,25°; A + W Siedep. 78,15°) und 3. eine der drei reinen Substanzen. In der Praxis muß man zwei- bis dreimal mit Benzol destillieren und die letzte Spur Benzol durch Destillation mit norm.-Hexan entfernen: die zuerst

[1]) Léger, Bull. soc. chim. 4, 725. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3457. — [3]) Chemiker-Ztg. 26, 436. — [4]) Chem. Soc. Journ. 81, 707.

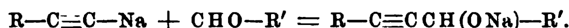
übergehende Benzol-Hexanmischung führt alles Benzol mit sich. Diese Operationen bieten jedenfalls Nachteile gegenüber den seitherigen Entwässerungsverfahren. Die Reinheit der so gewonnenen Alkoholsorten ergibt sich aus dem Vergleich der Dichten bei 0° gegen Wasser von 4° a) über CaO entwässert (Mendelejeff) 0,80625; b) mit Benzol 0,80634; c) mit Benzol und Hexan: 0,80627.

Der Furfuralkohol, der von E. Erdmann[1]) genauer studiert wurde, hat einen schwachen, aber charakteristischen Geruch und bitteren Geschmack, er läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen leicht mischen; diese Lösungen sind im Gegensatz zum reinen Alkohol recht unbeständig. Folgende Zahlen mögen zur Charakteristik dienen:

$CH=C-CH_2-OH$ Siedep. 170 bis 171° bei 758 mm
| >O
$CH=CH$ d = 1,1326 (Wasser von 0°); 1,1351 (Wasser von 20°).

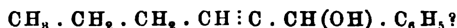
Von Erdmann wurde auch Furfuralkohol im Kaffeeöl[2]) nachgewiesen.

Alkohole mit dreifacher Kohlenstoffbindung sind mehrere von Ch. Moureu und H. Desmots[3]) dargestellt worden, indem Aldehyde mit Natriumacetylenderivaten kombiniert wurden:



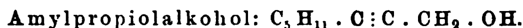
$$R-C\equiv C-Na + CHO-R' = R-C\equiv C CH(ONa)-R'.$$

Die Reaktionsprodukte wurden dann mit Eis zersetzt. Die gewonnenen Alkohole geben mit konzentrierter wässeriger Sublimatlösung weiße Niederschläge und reduzieren ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die Namen sind schlecht gebildet. Wer sucht unter Benzaldehydbutylacetylen die Verbindung



$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH \vdots C . CH(OH) . C_6H_5?$$

Primäre Alkohole der Acetylenreihe, $R-C\equiv C-CH_2-OH$, gewannen die genannten Forscher durch die Kondensation der Natriumverbindungen mit Formaldehyd[4]), z. B.



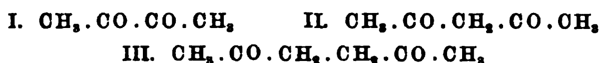
Amylpropiolalkohol: $C_5H_{11} . C \vdots C . CH_2 . OH$.

Von den Alkoholen zu den Aldehyden und Ketonen übergehend müssen wir betonen, daß nach H. Kauffmann[5]) die Karbonylgruppe der Träger des unter dem Einfluß von Teslaströmen zu beobachtenden Leuchtens ist. Es leuchten Formaldehyd, Acet-, Isobutyraldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Pinakolin. Die Leuchtfähigkeit geht mit der Veränderung der Karbonylgruppe verloren: Acetate, Oxime leuchten nicht mehr. Mit zunehmender Kohlenstoff-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1855. — [2]) Ibid. 35, 1851. — [3]) Compt. rend. 134, 355; Bull. soc. chim. 27, 366. — [4]) Compt. rend. 134, 355; Bull. soc. chim. 27, 360—366. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 473.

zahl nimmt das Leuchtvermögen ab, ebenso wirkt erniedrigend der Eintritt einer Karboxäthylgruppe, einer Phenylgruppe. Von den drei Diketonen leuchtet nur das erste und dritte:


I. $CH_3.CO.CO.CH_3$ II. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$

III. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$

Enoläther und Enole leuchten nicht. Ringketone mit doppelt gebundenen Kohlenstoffen leuchten nicht, gesättigte leuchten. Von Interesse erscheinen die Spekulationen über die „verschiedenen Zustände“, in denen die Karbonylgruppe auftreten kann, und über die Beziehungen zwischen Leuchtvermögen und Reaktionsfähigkeit: Am besten leuchtet der gewöhnliche Acetessigester, Methyl- und Äthylacetessigester sprechen schon weniger leicht an, Dimethylacetessigester leuchtet nur noch schwach, und dem Diäthylacetessigester fehlt jede Spur eines Leuchtvermögens.

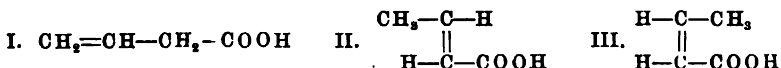
Ein bemerkenswerter Repräsentant der Aldehyde ist der Succinaldehyd[1]), $HCO.CH_2.CH_2.CHO$, über dessen Darstellung und Eigenschaften C. Harries[2]) Näheres mitteilte. Es werden von diesem Körper im ganzen fünf Modifikationen beschrieben: 1. flüssig, 2. glasig oder gewöhnlich, 3. fest aus Wasser, 4. fest aus Benzol, 5. amorph, unlöslich. 1 bis 4 gehen leicht ineinander über und sieden sämtlich ohne Zersetzung bei 169° (b = 761 mm). Chemisch lassen sich die verschiedenen beobachteten Molekularmodifikationen des glasigen Aldehyds nicht nachweisen: er reagiert monomolekular, gleichgültig ob dissoziierende (Wasser, Alkohol) oder nicht dissoziierende Lösungsmittel (Benzol) angewendet werden.

Um auch wenigstens ein charakteristisches Beispiel aus der Familie der Ketone zu nennen, sei das „Janthon“ angeführt, Siedep. 162 bis 172° bei 15 mm. Der Körper entsteht stets gleichzeitig mit Ionon aus Citral; er kann getrennt werden durch p-Hydrazinbenzolsulfosäure, die Ionon bindet, worauf man das Janthon ausäthert. Ist es vom Ionon vollständig befreit, so riecht es nicht nach Veilchen[3]).

Unter den Säuren verdient hier die Vinylessigsäure, $CH_2:CH.CH_2.COOH$, genannt zu werden, die erst im letzten Jahr in vollkommen reinem Zustand dargestellt wurde. F. Fichter und F. Sonneborn[4]) wendeten zur Reinigung die Methode an, die J. Wislicenus mit Erfolg zur Isolierung der reinen Isokrotonsäure, $CH_3.CH:CH.COOH$, Schmelzp. 15,45 bis 15,5°, benutzt hatte: fraktionierte Kristallisation bezw. Fällung des

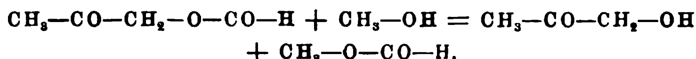
[1]) Jahrb. **11**, 177 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1183. — [3]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. 127831. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 938.

Natriumsalzes aus alkoholischer Lösung. Das Salz der Vinylessigsäure ist viel schwerer löslich. Die aus dem so gereinigten Salze isolierte Säure war durchaus einheitlich und, wie zu erwarten, verschieden von der Isokrotonsäure; sie siedet bei 71° (b = 12,14 mm), bei 163° unter Luftdruck. Im Chlorcalcium-Eisgemisch blieb sie flüssig. Die elektrolytische Dissoziationskonstante K = 0,0051 ist bedeutend höher als die der beiden mit Vinylessigsäure(I)strukturisomeren Krotonsäuren (II und III):



An die Säuren schließen sich naturgemäß die Ester an. Leider erlaubt der hier noch disponible Raum nicht, die interessanten Erörterungen von L. Henry [1]) über die gegenseitige Umsetzung von Alkoholen mit Estern eingehend zu besprechen. Jedenfalls sind diese Reaktionen schon dem zeitlichen Verlauf nach andere als die zwischen Estern und Alkalien bezw. Erdalkalien einerseits und Salzen anderseits sich abspielenden. Unter normalen Verhältnissen, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur, soll der „stärkere" Alkohol den „schwächeren" aus seinem Ester verdrängen. Zahlreiche Beispiele aus der Literatur werden hierfür herangezogen, ohne daß man zu einer Skala der Stärke bezw. Schwäche kommen kann. Es sind ja, wie Henry selbst zugibt, die verschiedensten Umstände chemischer, physikalischer und mechanischer Natur in Betracht zu ziehen. Auf die von mir beobachteten Fälle in der aromatischen Reihe, wo Benzyl unter Umständen Phenyl verdrängt, die Nitrophenyle, wenigstens m- und p-, das Phenyl substituieren, habe ich ja oben schon aufmerksam gemacht.

Praktisch interessant sind die Fälle, bei denen durch Umsetzungen von Alkoholen und Estern freie Alkohole oder Ester in vorteilhafter Weise gewonnen werden können. Es sei die Synthese des Acetols aus „Ameisensäurebrenztraubensäureester" und Methylalkohol angeführt:



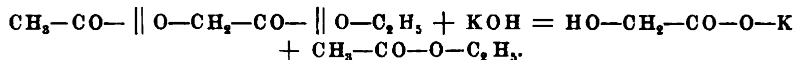
Äthylalkohol wirkt unter den Bedingungen, bei der obige Gleichung sich mit 50 Proz. Ausbeute realisieren läßt, nicht ein. Auf den Essigsäureester: $CH_3—CO—CH_2—O—CO—CH_3$ wirkt weder Methyl- noch Äthylalkohol.

Für die Estergewinnung ist charakteristisch Henrys Auf-

---

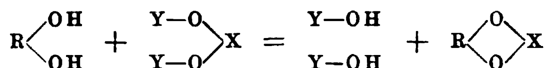
[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 1902, p. 445.

fassung der Bildung von Essigester aus festem Kali und dem Ester der Acetylglykolsäure:



$$CH_3—CO— \| O—CH_2—CO— \| O—C_2H_5 + KOH = HO—CH_2—CO—O—K + CH_3—CO—O—C_2H_5.$$

Es bildet sich zunächst das Salz $CH_3—CO—O—CH_2—CO—OK$ und Äthylalkohol; letzterer setzt den „schwächeren Alkohol" $HO—CH_2—CO—OH$ in Freiheit und verbindet sich seinerseits mit dem abgespaltenen Essigsäurerest. Henry führt ferner die Fälle an, in denen Ester des Äthylenglykols erhalten worden sind: Parallelen dazu sind die oben beschriebenen Umsetzungen der Dioxybenzole (S. 187):



Zieht man alles zusammen, so wird insbesondere durch die Kombination der Henryschen Betrachtungen und der von v. Baeyer und Villiger aufgestellten Theorien der Salze der Äther und Ester ein neuer Standpunkt für das Aufsuchen weiterer Vergleichsreaktionen gewonnen.

III. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Seit langer Zeit weiß man, daß Kombinationen der Aminogruppe mit der Karboxylgruppe in den Abbauprodukten der Eiweißkörper vorliegen, daß in der Natur wie im Laboratoriumsexperiment Wechselbeziehungen zwischen der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe vorhanden sind. Die einfachsten Kombinationen dieser letztgenannten Reste liegen in den Aminoalkoholen vor, die in neuerer Zeit einerseits aus Äthylenoxyd und Aminen, anderseits durch Reduktion von Nitroalkoholen gewonnen worden sind. Neuere Untersuchungen von R. Tordoir[1]) und von P. Stiénon[2]) betrafen die Körper mit C_4 und C_5.

I. $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.NH_2$ n-Butanol(2)amin(1), Siedep. 172°

II. $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CH_2.OH$ n-Butanol(1)amin(2), Siedep. 174°

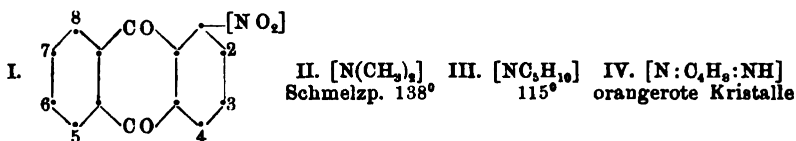
III. $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(NH_2).CH_3$ n-Pentanol(3)amin(2), Siedep. 174°

IV. $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CH(OH).CH_3$ n-Pentanol(2)amin(3), Siedep. 172 bis 174°.

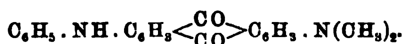
Die Körper sind farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten. Kombinationen der Aminogruppe mit dem Karbonylradikal liegen in den Basen der Anthrachinonreihe vor, deren Darstellung den

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 1901, p. 695. — [2]) Ibid. p. 703.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) patentiert wurde. So wurde z. B. im α-Nitroanthrachinon (I) die Nitrogruppe durch Dimethylamin (II), Piperidin (III) und Piperazin (IV) verdrängt:



Im 1,5- und im 1,7-Dinitroanthrachinon wurden beide, im 1,8-Dinitroanthrachinon eine der Nitrogruppen nach der anderen ersetzt. Ferner konnte in der Nitroanthrachinon-α-sulfosäure die Nitrogruppe durch Dimethylamin verdrängt werden. Der Körper II wurde auch aus α-Monochloranthrachinon erhalten, wie denn überhaupt Halogenderivate, Hydroxyderivate, z. B. Chinizarin, Anthrarufin, ferner Chlornitro-, Nitrohydroxy-, Nitroamidoderivate sich als brauchbar zur Erzeugung dieser Basen erwiesen. Außer den sub II bis IV aufgeführten Alkylaminbasen können auch Arylamine verwendet werden, so daß man gemischte Derivate erhält, wie z. B. ein Anilidodimethylamidoanthrachinon:



$$C_6H_5 . NH . C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_3 . N(CH_3)_2 .$$

Je weiter die Synthese vordringt, desto häufiger werden Lücken ausgefüllt, die wir in unserem System der organischen Verbindungen noch haben. Wir haben oben gleichzeitig die Kombination der Aminogruppe mit der Hydroxylgruppe und mit der Karboxylgruppe genannt. Im Serin und Isoserin liegen die Kombinationen dieser drei Gruppen bereits vor: es sind dies ja Oxyaminosäuren. Die Synthese des Serins, der l-Glukosaminsäure und anderer Oxyaminosäuren haben E. Fischer und H. Leuchs[2]) im letzten Jahr publiziert. Das Serin, das schon 1865 von Cramer[3]) unter den Spaltungsprodukten des Seidenleims entdeckt wurde, mußte, da es in Glycerinsäure übergeführt werden konnte, die einfachste Oxyaminosäure sein:



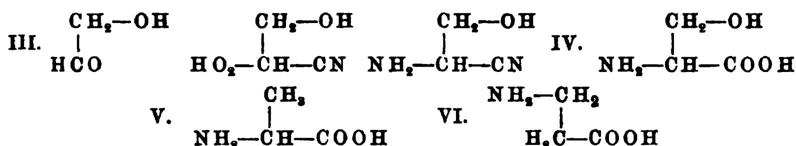
I. $NH_2 . CH_2 . CH(OH) . COOH$ II. $HO . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$.

Ein Isoserin wurde von Melikow[4]) aus α-Chlormilchsäureester, von Erlenmeyer[5]) aus β-Chlormilchsäure, von beiden Forschern[6]) aus Glycidsäure dargestellt. Alle diese Reaktionen sind nicht beweisend für die eine oder die andere der obigen Struk-

---

[1]) D. R.-P. 136777, 136778. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3787. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 96, 76. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 2227. — [5]) Ibid. 13, 1077. — [6]) Ibid. 13, 958, 1260.

turen, zu denen ja noch der Fall der optischen Aktivität bezw. Racemie kommt. Fischer und Leuchs wählten den synthetischen Weg: aus Glykolaldehyd (III), Ammoniak und Blausäure entsteht das mit dem natürlichen Serin (IV) identische Produkt:



Dasselbe konnte zu Alanin = α-Aminopropionsäure (V) reduziert werden. Da das Isoserin unter gleichen Bedingungen die β-Aminopropionsäure (VI) gibt, so ist für dasselbe obige Struktur I erwiesen.

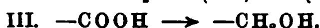
Die hier geschilderte synthetische Methode, die bekanntlich von Strecker herrührt, kann auch auf andere Oxyaldehyde der aliphatischen Reihe angewendet werden, ja sie wurde auch auf einige Zucker übertragen und so aus Galaktose eine Galaheptosaminsäure (I), aus l-Arabinose der optische Antipode der Chitaminsäure (II) erzeugt. Die Chitaminsäure hatte bekanntlich Ledderhose durch Oxydation der Glukosamine mit Brom erhalten.



I. HO.CH₂.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(NH₂).COOH



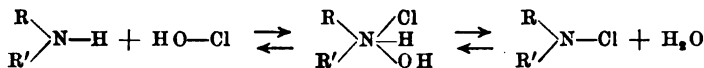
II. HO.CH₂.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(NH₂).COOH

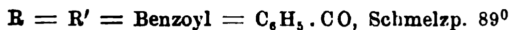


III. —COOH ⟶ —CH₂OH.

Die Rückkehr von der synthetischen Glukosaminsäure (II) zum Glukosamin (III) ist gleichfalls gelungen, worüber weitere Mitteilungen in Aussicht gestellt sind.

Für die fernere Entwickelung unserer Anschauungen über den Stickstoff sind alle neuen Typen hochwillkommen. Es ist F. D. Chattaway [1]) gelungen, Stickstoffchloride zu erzeugen, die drei „negative" Gruppen am Stickstoff gebunden enthalten. In diese Reihe gehören nämlich die Körper, die aus Diacylamid mit unterchloriger Säure (Chlorkalk) oder mit Chlor erhalten werden:





R = R′ = Benzoyl = $C_6H_5.CO$, Schmelzp. 89°



R = R′ = p-Toluyl = $CH_3.C_6H_4.CO$, Schmelzp. 129°.

Wasser hydrolysiert die Körper im Sinne der unteren Pfeile, so daß schließlich der Ausgangskörper zurückgewonnen wird.

Unter den Körpern, in denen mehrfache Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff angenommen werden, stehen die Blau-

[1]) Proc. chem. Soc. 18, 165—166.

säure und die Cyanide immer noch im Vordergrunde. H. Hoyermann[1]) nahm eine Beobachtung von Moissan auf, nach der sich im elektrischen Ofen aus Acetylen und Stickstoff Blausäure bildet. Er führte statt Stickstoff Ammoniak im Gemisch mit Acetylen durch hohle Elektroden einem Lichtbogen zu, der durch einen Strom von 120 Amp. und 70 Volt erzeugt wurde. Es trat sofort Blausäuregeruch auf. Die Ausbeute an Blausäure aus Stickstoff (2 Vol.) und Acetylen (1 Vol.) entsprach 60 bis 70 Proz. des angewandten Acetylens. Auch Benzol und Stickstoff gaben reichlich Blausäure.

Die Konstitutionsverhältnisse des Cyanwasserstoffs, der Cyan- und der Cyanursäure sind bekanntlich noch nicht befriedigend geklärt. Auch aus der Diskussion, die hierüber zwischen Chattaway und Wadmore einerseits, Laperorth und Dunstan anderseits sich abspielte[2]), geht nur hervor, daß die „Beweisreaktionen" eben keine sind, weil man bei solchen labilen Gebilden nicht darauf rechnen kann, daß ein substituierendes Atom oder eine Gruppe die ursprünglich vom substituierten Atom besetzte Stelle auch wirklich einnimmt. Man wird vielleicht auch hier einmal etwas Ähnliches wie Teslaströme als Hilfsmittel erleben, um zu erfahren, ob und wann die den Schematen:



$$R{-}N{=}C \qquad R{-}N{\equiv}C \qquad R{-}C{\equiv}N$$

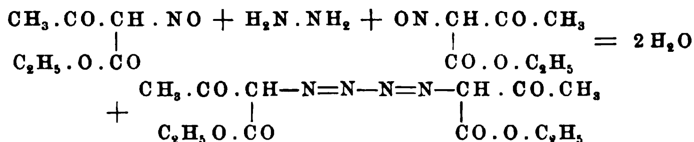
entsprechenden Phasen eintreten.

Immer zahlreicher werden die Verbindungen, welche mehrere kettenförmig aneinander gebundene Stickstoffatome enthalten. Daß man hier schon bis zur Achtzahl gekommen ist, konnten wir im Jahre 1900 mitteilen[3]). Tetrazone des Typus I sind schon seit längerer Zeit bekannt:



$$\text{I. } R_2N{-}N{=}N{-}NR_2 \qquad \text{II. } R{-}N{=}N{-}N{=}N{-}R.$$

Bei der Erzeugung dieser Gebilde handelte es sich um Oxydationen von Hydrazinderivaten. M. Betti[4]) hat einen anderen Weg eingeschlagen, um zum ersten Repräsentanten des Typus II zu kommen. Es wurde nämlich Acetessigester nitrosiert und dann mit Hydrazin umgesetzt:

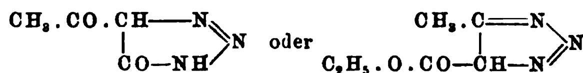


$$\underset{\substack{|\\ C_2H_5.O.CO}}{CH_3.CO.CH}.NO + H_2N.NH_2 + ON.\underset{\substack{|\\ CO.O.C_2H_5}}{CH.CO.CH_3} = 2\,H_2O + CH_3.CO.\underset{\substack{|\\ C_2H_5O.CO}}{CH}{-}N{=}N{-}N{=}N{-}\underset{\substack{|\\ CO.O.C_2H_5}}{CH}.CO.CH_3$$

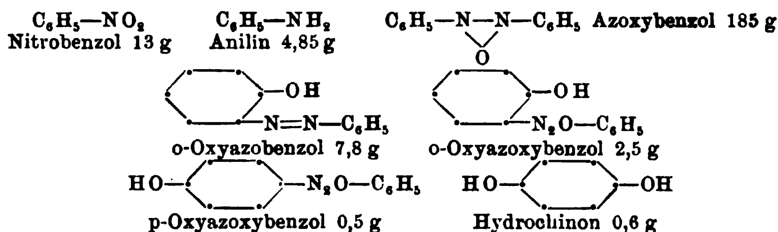
Dieser „Bisdiazoacetessigester" stellt gelbe Blättchen dar, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Er gibt ein Dinatriumsalz

[1]) Chem.-Ztg. 26, 70.— [2]) Proc. chem. Soc. 18, 5—8. — [3]) A. Wohl und H. Schiff, Jahrb. 10, 216 (1900). — [4]) Gazz. chim. ital. 32, II, 146.

und verhält sich überhaupt wie ein monosubstituierter Acetessigester. Merkwürdig ist aber, daß es bei dieser Reaktion nicht zu einem Ringschluß gekommen ist:

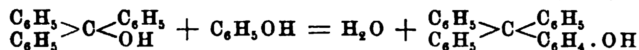


Über die Selbstzersetzung des Nitrosobenzols, eines an chemischer Energie so reichen Gebildes, in indifferenten Mitteln hat E. Bamberger[1]) Beobachtungen angestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur in Benzollösung findet man an einem hellbeleuchteten Ort (im Dunkeln geht es außerordentlich viel langsamer) nach einiger Zeit keine Spur Nitrosobenzol mehr. Aus 300 g sind folgende Produkte entstanden



Außerdem wurden etwa 50 g Harz und andere Körper in Spuren gefunden. In wesentlich gleichartiger Weise zersetzt sich das Nitrosobenzol, wenn es ohne Lösungsmittel in einer Kohlensäureatmosphäre einige Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt wird.

Die eigentümliche „Nitroso"-Gruppe, die ja sogar als solche im Stickoxyd —NO— existiert, zeigt auffallende Ähnlichkeit mit dem ungesättigten, oben ausführlich besprochenen Triphenylmethyl $(C_6H_5)C$— von Gomberg. A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) haben den Vergleich weiter durchgeführt: Wie salpetrige Säure HO(NO), so esterifiziert sich auch das Triphenylkarbinol HO $(C_{19}H_{15})$ leicht mit Alkoholen; den Bleikammerkristallen entspricht wahrscheinlich die Verbindung des Karbinols mit Schwefelsäure; wie Nitrosylchlorid, Cl(NO), verbindet sich auch Triphenylchlormethan, $Cl(C_{19}H_{15})$, mit Metallchloriden zu Doppelsalzen. Das Karbinol $HO(C_{19}H_{15})$ und die salpetrige Säure HO(NO) verbinden sich mit schwefliger Säure zu Sulfosäuren, beide geben mit Anilin Anilide, $C_6H_5.NH.C(C_{19}H_{15})$, mit sekundären Basen Nitrosamine. Das Karbinol gibt mit Phenol das Oxytetraphenylmethan:



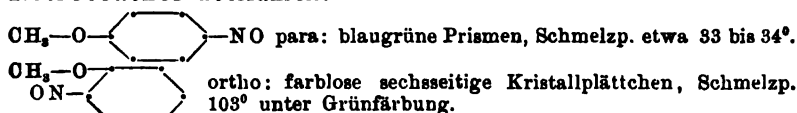
Salpetrige Säure aber analog Nitrosophenole: $ON.C_6H_4.OH$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1606. — [2]) Ibid. 35, 3019.

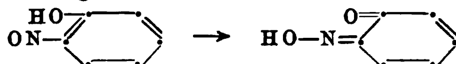
Das letztere, das p-Nitrosophenol, ist bekanntlich von H. Goldschmidt[1]) als Monoxim des Chinons (I) erkannt worden, und J. L. Bridge[2]) gewann daraus den Methyläther II:



Nachdem schon H. Caro[3]) mittels der nach ihm genannten Säure Anilin in Nitrosobenzol verwandelt hatte, konnten nun auch A. v. Baeyer und E. Knorr[4]) die Anisidine in die echten Nitrosoäther überführen:

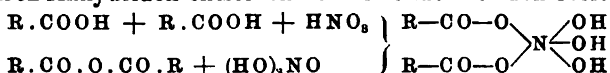


Die Lösungen beider Körper sind gefärbt. Aus dem Orthoäther wurde mittels Kaliumbisulfat das freie o-Nitrosophenol = o-Chinonoxim gewonnen:



Der Körper stellt ein Öl dar. Genauer beschrieben ist das Natriumsalz: dunkelrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Es wird schon durch Kohlensäure zerlegt. Beim Erhitzen verpufft es. Das Silbersalz verpufft nicht allein beim Erhitzen, sondern auch bei Berührung mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure.

Über interessante Verbindungen der Salpetersäure berichteten A. Pictet und P. Genequand[5]). Aus Essig- und aus Propionsäure bezw. ihren Anhydriden entstehen neue Gebilde nach den Gleichungen:



Die Diacetyl-($R{=}CH_3$)-orthosalpetersäure siedet bei 127,7°, sie raucht an der Luft, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis unter schwacher Erwärmung. Eigene Salze konnten nicht dargestellt werden. Auf aromatische Körper wirkt die Substanz nitrierend, was weiter verfolgt werden soll. Es gelang auch, die analogen Derivate der Propion- ($R{=}C_2H_5$) und der Butter-($R{=}C_3H_7$)säure, aber nicht das Derivat der Isovaleriansäure, [$R{=}(CH_3)_2CH.CH_2$], darzustellen. Möchten doch alle neuen Reaktionen in den homologen Reihen immer bis zu dem Glied verfolgt werden, bei dem sie versagen! Für die künftige „vergleichende Reaktionslehre“ wäre damit eine gute Vorarbeit geleistet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 801. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 277, 86. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3034. — [5]) Ibid. 35, 2526.; D. R.-P 137100.

Physiologische Chemie.

Von

William Küster.

Literatur: Im Berichtsjahre sind auf dem Gebiete der physiologischen Chemie folgende Handbücher erschienen:

O. v. Fürth. Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. (Jena, G. Fischer.)

H. J. Hamburger. Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. (Wiesbaden, J. F. Bergmann.)

O. Höber. Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. (Leipzig, W. Engelmann.)

Thierfelder. F. Hoppe-Seylers Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, in 7. Auflage. (Berlin, A. Hirschwald.)

Die „Ergebnisse der Physiologie" (Wiesbaden, J. F. Bergmann) enthalten in der ersten Abteilung des ersten Bandes 24 Einzelabhandlungen aus dem Gebiete der Biochemie. Neue Arbeiten auf demselben werden von 1903 ab im Biochemischen Zentralblatt (Berlin, Gebr. Bornträger) referiert werden.

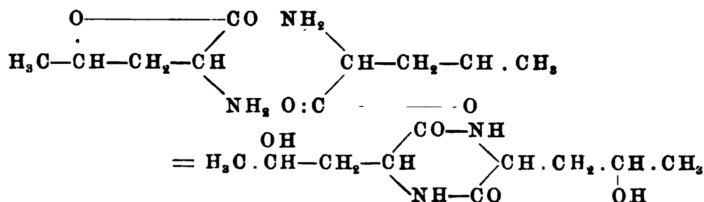
Die Erzeugung asymmetrischer, optisch aktiver Substanz aus inaktivem Material, welche dem Leben vorbehalten schien, ist von E. Fischer und M. Slimmer[1]) im Laboratorium bewerkstelligt worden, und zwar dadurch, daß in der Seitenkette eines optisch aktiven Körpers ein erstes Kohlenstoffatom asymmetrisch gemacht wurde. Nach Abspaltung des schon ursprünglich aktiven Teiles hinterblieb nun auch die Seitenkette optisch aktiv. Experimentell handelt es sich z. B. um die Kombination von Zinkäthyl mit Tetraacetylhelicin; sie führt zum Tetraacetylgluko-o-oxyphenyläthylkarbinol, $(CH_3CO)_4C_6H_7O_5 . O . C_6H_4CHOHC_2H_5$, aus

---

[1]) K. pr. Akad. d. W. 1902, S. 597—610.

welchem Präparat durch Abspaltung des Zuckers optisch aktives o-Oxyphenyläthylkarbinol, $HOC_6H_4CHOHC_2H_5$ ($[\alpha]_D^{20} = -9{,}83$ in Aceton), gewonnen werden konnte. Und noch eine zweite Erscheinung, welche man nur durch „Leben“ erklären zu können glaubte, entpuppt sich als eine Folge der Wirkung chemischer Substanzen. Magen und Darm verdauen sich während des Lebens nicht selbst, obwohl sie doch aus verdaulichen Stoffen bestehen. Das wird nun, wie E. Weinland[1]) fand, verhindert durch Substanzen, Antifermente genannt, welche z. B. in der Mucosa des Magens und im Dünndarme stecken und den verdauenden Enzymen entgegenarbeiten.

Die Synthese von Eiweiß bleibt zwar noch ein Vorrecht des Lebens, doch ist auch hier ein Schritt vorwärts zu verzeichnen. Wir kennen ja die Bruchstücke, aus welchen sich die Eiweißarten aufbauen — wenn nicht alle, so doch gewiß schon einen großen Teil[2]) — und nun ist es E. Fischer[3]) gelungen, aus dem Glykokoll oder dem Alanin, dem Leucin komplizierte Gebilde unter Verkettung mehrerer Moleküle zu erhalten, welche mit den Peptonen bereits manche Ähnlichkeit haben. Auch das Hippursäureacid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, eignet sich nach Curtius[4]) zur Herstellung von Kondensationsprodukten mit Aminosäuren. Die Kohlenstoffatome können in diesen lange Ketten, sie können auch Ringe bilden. Nach E. Fischer und H. Leuchs[5]) wandelt sich z. B. das Lakton der α-Amino-γ-oxyvaleriansäure in wässeriger oder ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur in einigen Stunden zum Di-β-oxypropyldiacipiperazin um:



und in die gleiche Klasse gehört das Leucinimid [E. Hoyer[6])], welches in manchen Eiweißmolekülen vorgebildet zu sein scheint.

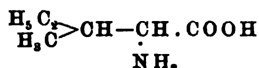
Alle gefundenen Bruchstücke sind nun auch in erster Linie nach F. Czapeks[7]) Versuchen geeignet, von Pilzen wieder zum

[1]) Zeitschr. f. Biol. 44, 1 bis 15 und 45 bis 60. — [2]) F. Hofmeister, Vortrag auf der Naturforscherversammlung Karlsbad, Verhdl. 1 (Leipzig, F. C. W. Vogel); Chem. Centralbl. 1902, II, S. 1263. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1095; Biochem. Centralbl. I, S. 84. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3226. — [5]) Ibid. S. 3798. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 347; dieses Jahrb. 11, 214 (1901). — [7]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1, 538; 2, 557 bis 590; 3, 47 bis 66.

Aufbau von Eiweiß verwertet zu werden, namentlich scheinen es die süß schmeckenden α-Aminosäuren zu sein [Emmerling[1])], welche hier in Betracht kommen[2]).

Für Hefe eignet sich als Stickstoffquelle allerdings nach Th. Bokorny[3]) auch Pepton neben Asparagin und Ammonsulfat.

Intensiv süß schmeckt auch eine dem natürlichen Leucin isomere Aminosäure [A. Etard u. A. Vita[4])]



und ferner eine Oxyaminosäure $C_5H_9O_3N$, welche von E. Fischer[5]) aus Gelatine erhalten wurde und wahrscheinlich als Oxypyrrolidin-α-karbonsäure angesehen werden kann.

Die Klasse der Oxyaminosäuren dürfte überhaupt immer mehr an Wichtigkeit gewinnen, stellen sie doch die zwischen den Amino- und Kohlenhydratsäuren vermittelnden Glieder vor. Die einfachsten Repräsentanten dieser Säuren: Serin = α-Amino-β-oxypropionsäure und Isoserin = β-Amino-α-oxypropionsäure sowie eine α-Amino-γ-oxy-n-valeriansäure sind von E. Fischer und H. Leuchs[6]) synthetisch gewonnen worden; E. Erlenmeyer jun.[7]) beschreibt ebenfalls Synthesen von Säuren aus dieser Klasse.

Zur Abscheidung dieser sehr leicht in Wasser löslichen Körper ist von E. Fischer und P. Bergell[8]) das β-Naphtalinsulfochlorid herangezogen worden.

Serin wurde als Spaltungsprodukt des Fibroins der Seide [E. Fischer u. A. Skita[9])], des Seidenleims und von tierischem Horn nachgewiesen, es scheint unter den Produkten der Hydrolyse des Leims, des Kaseins und anderer Proteinstoffe vorzukommen [E. Fischer[10])].

Neben den Oxyaminosäuren beansprucht alsdann der Abkömmling einer Thiosäure unser volles Interesse: das Cystin. Findet sich doch nach einer Untersuchung von K. H. Mörner[11]) der gesamte Schwefel im Rinderhorn[12]), in Menschenhaaren, im Serumalbumin und -globulin höchstwahrscheinlich in Form dieses Bausteins, während Fibrinogen, Ovalbumin und die Schalenhaut des Hühnereis den Schwefel in zweierlei Bindungsarten enthalten können.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2289. — [2]) Phenylaminoessigsäure und Tyrosin sind nahezu geschmacklos; vergleiche auch W. Sternberg, dieses Jahrbuch 10, 250 (1900). — [3]) Pflügers Arch. 89, 454. — [4]) Comptes rendus de l'Académie des sciences 134, 122 u. 1594. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2660. — [6]) Sitzungsber. d. K. Akad. d. W. 1902, VI, S. 78; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 762. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3769. — [8]) Ibid. S. 3779 bis 3787. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 221. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2660. — [11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 207. — [12]) Nach Untersuchungen E. Friedmanns, S. 221, liefert Horn auch α-Thiomilchsäure.

Und dieses Cystin ist ein Abkömmling der β-Thiomilchsäure, nicht der α-Thiomilchsäure, wie bisher nach Baumann angenommen wurde.

Cystein ist = Thioserin, $CH_2SH-CHNH_2-COOH$, denn es gibt durch Oxydation mit Salpetersäure: Isäthionsäure = $SO_2OHCH_2-CH_2OH$ [C. Neuberg[1]] und durch Brom: α-Aminopropionsäure-β-sulfonsäure = $SO_2OHCH_2-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{NH_2}$ [E. Friedmann[2]], aus welchem Körper schließlich durch Abspaltung von Kohlendioxyd Taurin, $SO_2OHCH_2-CH_2\diagdown NH_2$, erhalten wurde, während derselbe durch Baryumhydroxyd bei 150° in Serin übergeführt wird.

Eine α-Thiomilchsäure, $CH_3.CH(SH).COOH$, wurde endlich von Friedmann bei der Spaltung einiger Keratinkörper (Horn, Gänsefedern, Menschenhaar) gefunden.

Was die übrigen Spaltungsprodukte des Eiweiß betrifft, so ist unsere Kenntnis derselben wieder durch zahlreiche Untersuchungen bereichert worden.

Die Racemform des Lysins (α, ε-Diaminokapronsäure) wurde synthetisch gewonnen [E. Fischer und Fr. Weigert[3]], Lysin und Ornithin durch Kombination mit Phenylisocyanat in gut kristallisierende Derivate übergeführt, Ornithin aus Arginin erhalten [R. O. Herzog[4]]. Eine Diaminoessigsäure zu gewinnen, gelang R. Willstätter[5] nicht.

Für die Darstellung der Diaminosäuren eignet sich z. B. der Seidenleim, welcher 4 Proz. Arginin gibt [E. Fischer und A. Skita[6]], oder das aus Hefe gewonnene Eiweiß [Schröder[7]] oder das des Steinpilzes [E. Winterstein und J. Hofmann[8]]. Arginin konnte C. Ulpiani[9] auch aus den Spaltungsprodukten einer Proteinbase isolieren, welche aus dem Sperma des Thunfisches gewonnen wurde und deren Sulfat nach der Formel $C_{36}H_{116}O_9N_{29}(SO_4)_3 + 4H_2O$ zusammengesetzt erscheint. Arginin entsteht auch in guter Ausbeute aus pflanzlichen Eiweißstoffen, daneben dürften sich diese für die Beschaffung von Aminovaleriansäure und Phenylalanin empfehlen [E. Schulze und E. Winterstein[10]]. Letzteres wurde bisher aus Kasein, Eieralbumin, Leim, Konglutin und Kürbissamen erhalten. Aus Rohleucin konnte es durch Fällung mit Phosphorwolframsäure abgeschieden werden, zur weiteren Reinigung (Abtrennung der Hexonbasen) diente die

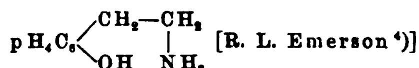
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3161. — [2]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 433; 3, 184 bis 192. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3772. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 525. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1378. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 221. — [7]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 389. — [8]) Ibid. S. 404. — [9]) Gazz. chim. ital. 32, II, 215. — [10]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 314.

Löslichkeit des ausgefallenen Salzes in heißem Wasser [E. Schulze und E. Winterstein [1])].

Eine Scheidung von Leucin und Tyrosin durch siedenden Eisessig beschreiben Habermann und Ehrenfeld [2]), dieselben Forscher gewinnen durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Kasein — Oxyglutarsäure [3]).

Tyrosin geht bei aseptischer Pankreasverdauung unter Abgabe von Kohlendioxyd in Oxyphenyläthylamin



$$p\,H_4C_6\begin{cases}CH_2-CH_2 \\ \quad\qquad\ |\\ OH \quad\ NH_2\end{cases}$$ [R. L. Emerson [4])]

über; aus Leucin bildet sich wahrscheinlich das Aceton [C. Neuberg und F. Blumenthal [5])], dessen Auftreten bei der Oxydation von kristallisiertem Ovalbumin oder von Gelatine mit Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Eisen- oder Kupfersalz beobachtet wurde [A. Orgler [6])].

Ähnlich wie Säuren und Alkalien — wenn auch nicht in allen Stücken [H. Steudel [7])] — wirken die proteolytischen Enzyme auf Eiweißkörper, und es dürften Aminosäuren sein, aus denen der tierische Organismus sein Eiweiß aufbaut. Wo das beginnt und wie die Bruchstücke zusammengefügt werden, darüber herrschen nur Vermutungen [O. Cohnheim [8]), Kutscher und Seemann [9]), Embden und Knoop [10])]. Jedenfalls verläuft die Synthese in der verschiedenartigsten Weise, hat doch fast jede eingehende Untersuchung der Gewebe eine große Mannigfaltigkeit in Bezug auf die Eiweißarten ergeben. Das Blutserum z. B. enthält nach O. Porges und K. Spiro [11]) sowie nach E. Freund und J. Joachim [12]) nicht nur ein oder zwei, sondern zum mindesten vier Globuline, welche sich schon in ihrer prozentischen Zusammensetzung wesentlich unterscheiden. Auch die Zahl der primären Spaltungsprodukte (der Albumosen und Peptone) des Eiweiß ist größer, als bisher angenommen [E. Zunz [13]), E. P. Pick [14]), Fränkel und Langstein [15])], und nur mit Aufwand großer Mühe gelang es M. Siegfried [16]), Produkte von bestimmter Zusammensetzung zu isolieren.

Was die Proteïde betrifft, so haben Th. B. Osborne und J. P. Harris [17]) über die saure Komponente eines Nucleins eine eingehende Untersuchung angestellt. Die Triticonucleinsäure —

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 210. — [2]) Ibid. 37, 18. — [3]) Ibid. 35, 231. — [4]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1, 501. — [5]) Ibid. 2, 238. — [6]) Ibid. 1, 523. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 540. — [8]) Ibid. S. 396 u. 416. — [9]) Ibid. S. 432. — [10]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 3, 120. — [11]) Ibid. S. 277. — [12]) Centralbl. f. Physiol. 16, 297 und Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 407 bis 440. — [13]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 435. — [14]) Ibid. S. 481. — [15]) Centralbl. f. Physiol. 16, 245. — [16]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 164. — [17]) Ibid. 36, 85 bis 133.

so nennen sie die aus käuflichem Mehl von Weizenembryonen in einer Ausbeute von 3,5 Proz. gewonnene Substanz — hat die Zusammensetzung $C_{41}H_{61}O_{31}N_{16}P_4$ und liefert bei der Spaltung auf 4 Atome Phosphor je 1 Mol. Guanin und Adenin, 2 Mol. Uracil und 3 Mol. einer Pentose. Nahe verwandt dürfte sie mit der von Miescher-Schmiedeberg aus Hefe dargestellten Nucleinsäure $C_{40}H_{59}O_{32}N_{14}P_4$ sein [1]). Aus Störsperma erhielten Kossel und Steudel eine Base $C_4H_5ON_3$, welche mit dem früher aus Thymusnucleinsäure isolierten Cytosin identisch sein dürfte [2]) und als Aminooxypyrimidin angesehen wird [3]).

Eine ganze Reihe von Untersuchungen hat die Albuminoide zum Gegenstand. S. Bondi [4]) stellt eine leicht und eine schwer lösliche Modifikation des aus Cocons gewonnenen Seidenleims oder Sericins dar. Richards und Gies [5]) bestimmen den Gehalt des Elastins an Schwefel im Durchschnitt zu 0,18 Proz. und finden, daß derselbe auch nicht zum kleinsten Teil als Sulfidschwefel vorhanden ist. Hawk und Gies [6]) erhalten aus Ochsenfemur nach Abtrennung von Mucoid, Nucleoproteid und Kollagen ein „Osseoalbumoid“, welches mit dem von Mörner aus alten Trachealknorpeln hergestellten Chondroalbumoid verwandt sein dürfte. Dieses Osseoalbumoid gehört nicht zu den Keratinen, weil es durch Pepsin und Salzsäure leicht verdaut wird, auch nicht zu den Elastinen, da es viel Schwefel enthält und dieser leicht abspaltbar ist.

Einen hohen Gehalt an Schwefel weist neben dem Sehnenmucoid (2,3 Proz.) das Osseomucoid auf (2,42 Proz.) [Cutter und Gies [7]), Hawk und Gies [8])].

Daß die Spaltungsprodukte der Albuminoide im wesentlichen die gleichen sind wie die der echten Eiweißkörper, ist ja bekannt. Eine quantitative Bestimmung der bei der Hydrolyse des Leims entstehenden Produkte erstrebten E. Fischer, Levene u. Aders [9]); gefunden wurden außer 16,5 Proz. Glykokoll 0,8 Proz. Alanin, 5,2 Proz. Pyrrolidinkarbonsäure, 2,1 Proz. Leucin, 0,56 Proz. Asparaginsäure, 0,88 Proz. Glutaminsäure, 0,4 Proz. Phenylalanin. Aus Horn wurden von E. Fischer und Dörpinghaus [10]) Glykokoll, Alanin, d-Aminovaleriansäure, d-Pyrrolidinkarbonsäure, Serin und Phenylalanin zum ersten Male erhalten, während R. Bauer [11]) bei der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe das Auftreten von Mercaptan konstatierte.

---

[1]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 37, 1. — [2]) Dieses Jahrbuch 6, 214 (1896). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 178. — [4]) Ibid. 34, 481. — [5]) Amer. Journ. of Physiol. 7, 93; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 1058, 1059, 1060, 1266. — [6]) Amer. Journ. of Physiol. 7, 340. — [7]) Ibid. 6, 155. — [8]) Ibid. 5, 387. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 70. — [10]) Ibid. 36, 462. — [11]) Ibid. 35, 343.

Kohlenhydrate.

H. Steudel[1]) findet unter den Spaltungsprodukten des Submaxillarismucins und des Paramucins der Ovarialkystome komplizierte Kohlenhydrate, welche erst nach der Zersetzung durch Salzsäure im Rohr bei 110° Glukosamin liefern. Letzteres wird durch Kombination mit Phenylisocyanat in ein alkaliunlösliches Produkt übergeführt, welches nicht nur das Erkennen von Glukosamin neben Aminosäuren, sondern auch seine quantitative Abscheidung erlaubt. Es ist das von Wichtigkeit, denn die Kohlenhydratgruppe im Eiweiß besteht häufig aus Glukosamin. Anderseits bildet sich dieses auch bei der Spaltung von Pilzmembranen [K. J. Iwanoff[2])], in denen also Chitin enthalten sein dürfte, mittels Salzsäure, während S. Fränkel und A. Kelly[3]) durch konzentrierte Schwefelsäure aus Chitin N-Acetyl„chitosamin“ $C_6H_{12}O_5N.COCH_3$ erhielten.

Jetzt spricht man wieder von „Glukosamin“. Dieser von Ledderhose gewählte Name verdient nämlich in jeder Beziehung rehabilitiert zu werden, da entgegen bisherigen Anschauungen eine Beziehung zur d-Glukose oder zur d-Mannose besteht, was auch durch die von der d-Arabinose ausgehende Synthese bewiesen wurde [E. Fischer und H. Leuchs[4])].

Im lebenden Organismus wird sich das Glukosamin natürlich auf einem anderen Wege bilden; vielleicht aus Glukose, aber das ist ebenso fraglich, wie die Bildung der d-Glukuronsäure aus d-Glukose fraglich ist; P. Mayer[5]) glaubt allerdings, daß seine Versuche für solchen Zusammenhang sprechen. Sicher ist aber nur, daß sich gepaarte Glukuronsäuren im Blute finden [R. Lépine und Boulud[6])], auch in den Faeces sind sie nachgewiesen [M. Bial[7])], und daß eine Reihe dem Organismus fremder Stoffe — Terpene und Kampfer [H. Hildebrandt[8])], Menthol und Borneol [E. Fromm und P. Clemens[9])] — mit dieser Säure gepaart werden, wohl um jene unschädlich zu machen. Unter dem Einfluß von Fäulnisbakterien verliert d-Glukuronsäure endlich Kohlendioxyd und geht in die natürliche Xylose über [Salkowski und Neuberg[10])].

Das ist aber die Pentose, welche im Proteid des Pankreas vorkommt [C. Neuberg[11])] und höchstwahrscheinlich auch in anderen Organen enthalten ist [G. Grund[12])], und zwar in nicht

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 353—384. — [2]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1, 524. — [3]) Monatshefte f. Chem. 23, 123. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3789 u. 36, 24; vergl. auch C. Neuberg, H. Wolff und W. Neimann, ibid. 35, 4009. — [5]) Arch. f. [Anat. u.] Physiol. 1902, S. 342. — [6]) Compt. rend. 135, 139. — [7]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 528. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 441 u. 452. — [9]) Ibid. 34, 385. — [10]) Ibid. 36, 261. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1467. — [12]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 111 bis 133.

unbedeutender Menge. Sollen doch nach einem Überschlag von Bendix und Ebstein[1]) im Durchschnittsmenschen 20 bis 30 g Pentosen enthalten sein.

Die Methoden zur Bestimmung der Pentosen bespricht B. Tollens[2]), eine quantitative Bestimmung der Arabinose z. B. im Harn mittels Diphenylhydrazin, welche die Trennung nicht nur von Glukose und Fruktose, sondern auch von Xylose und Glukuronsäurelakton gestattet, geben C. Neuberg und J. Wohlgemut[3]). Mit Hilfe des neuen Verfahrens konnten sie dann konstatieren, daß im Kaninchenleibe die natürliche l-Arabinose besser wie ihr optischer Antipode ausgenutzt und daß die r-Arabinose zerlegt wird — es kommt zur Ausscheidung von d-Arabinose[4]). — Pentosen werden langsamer vom Hund resorbiert als Hexosen [J. Nagana[5])], aber selbst Xylane werden vom Kaninchen ausgenutzt [B. Slowzow[6])], und die Pentosane der Nahrungsmittel gelangen auch beim Menschen ganz allgemein zur Verwertung [J. König und Fr. Reinhardt[7])]. Sie dürften zu den „indirekten" Glykogenbildnern zählen; dazu gehört auch die α-Glukoheptose [J. Wohlgemut[8])], Leucin dagegen nicht [O. Simon[9])].

Die Methoden zur Bestimmung des Glykogens haben Salkowski[10]) und Pflüger[11]) revidiert, letzterer findet mit Händel[12]), daß in allen Stützgeweben Glykogen vorkommt, in den Sehnen z. B. 0,006 Proz., im Knorpel dagegen 0,217 Proz., auch im Herzen hungernder Tiere (Hunde, Frösche) findet sich noch Glykogen [P. Jensen[13])]. Das aus Hefe von A. Harden und W. Young[14]) dargestellte Glykogen zeigte keinen wesentlichen Unterschied vom tierischen.

Auch die Ketosen erfahren nunmehr größere Berücksichtigung: d-Fruktose wurde im menschlichen Blutserum nachgewiesen [C. Neuberg und H. Strauß[15])], vielleicht existiert auch eine Fruktosurie [Rosin und Labaud[16]).

Bei der Autolyse der Leber erleiden deren Kohlenhydrate Zersetzungen, es bilden sich nämlich nach A. Magnus-Levy[17]) eine ganze Reihe von Säuren, von denen bekannt ist, daß sie in Beziehung zum Zucker stehen, z. B. Milchsäure und Buttersäure.

---

[1]) Zeitschr. f. allgem. Physiol. 2, 1. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 239. — [3]) Ibid. 35, 31. — [4]) Ibid. S. 41. — [5]) Pflügers Arch. 90, 389. — [6]) Bull. Acad. St. Petersburg [5] 15, 423; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 402. — [7]) Zeitschr. f. die Unters. von Nahrungs- u. Genußm. 5, 110. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 568. — [9]) Ibid. S. 315. — [10]) Ibid. 36, 257. — [11]) Pflügers Arch. 91, 119; 92, 81. — [12]) Ibid. 92, 102. — [13]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 514 u. 525. — [14]) Journ. of the Chem. Soc. London 81, 1224; Chem. Centralb. 1902, II, S. 906. — [15]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 227. — [16]) Zeitschr. f. klin. Med. 47, Heft 1—2. — [17]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 261.

Fette. Cholesterine. Lecithine.

Daß Kohlenhydrate innerhalb eines lebenden Organismus in Fette übergehen können, ist bekannt, über den Mechanismus dieser Umwandlung äußert sich A. Magnus-Levy [1]). Nach Fütterung mit Kohlenhydraten soll sich bei Fischen ein oleinarmes Fett bilden, während das Nahrungsfett als solches abgelagert wird [G. Rosenfeld [2])]. Das Fett des neugeborenen Menschen nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Milchfett außerordentlich [H. Jaeckle [3])].

Neben den Fetten gehen bei der Extraktion von Geweben in den ätherischen Auszug die Cholesterine und Lecithine. Wie man die ersteren von den Fetten scheidet und sie quantitativ bestimmt, zeigt E. Ritter [4]); derselbe beschreibt das Sitosterin der Weizenkeime ($[\alpha_D]$ in Chloroform $= -33,91$), welches nach der Formel $C_{27}H_{45}OH + H_2O$ zusammengesetzt ist [5]). Ein homologes Phytosterin, Anthesterin genannt, $C_{28}H_{48}O$ oder $C_{29}H_{50}O$, isolierte T. Klobb [6]) aus den Blütenköpfchen der römischen Kamillen. Innerliche Verabreichung von Lecithinen soll stets einen günstigen Einfluß haben [Stassano und Billon, Danilewski, Desgrez und Zaky [7])]; so ist es gewiß von Interesse, daß auch die Gerste, Erbsen, Roggen und Bohnen besonders reich sind an phosphorhaltigen Substanzen, welche mit Petroläther ausziehbar sind, d. h. eben an Lecithin [Schlagdenhauffen und Raab [8])].

Dem Lecithin ähnlich ist das aus Schafgehirn isolierte Kephalin, $C_{42}H_{82}O_{13}NP$, welches bei der Spaltung kein Cholin, sondern Monomethyloxäthylamin liefert [W. Koch [9])].

Edukte des Pferdegehirns werden von A. Bethe [10]) beschrieben, darunter ein krystallisierter Körper $C_{44}H_{81}O_8N$, welcher bei der Spaltung Galaktose und die Cerebrinsäure, $C_{19}H_{36}O_2$, neben einem stickstoffhaltigen Produkt gibt; letzteres ist vielleicht eine Aminocerebrinsäure.

B. Slowtzoff bringt einen Beitrag zur Chemie des menschlichen Spermas [11]).

Blut und Galle.

Blut-, Blatt- und Gallenfarbstoff.

Der Ammoniakgehalt des arteriellen Blutes ist recht konstant, und zwar 0,42 mg in 100 g Blut, im Pfortaderblut ist er

---

[1]) Arch. f. [Anat. u.] Physiol. 1902, S. 365. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1902, S. 16. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 53 bis 84. — [4]) Ibid. 34, 430 bis 460. — [5]) Ibid. S. 461. — [6]) Bull. de la Soc. Chim., Paris [3] 27, 1229; Chem. Centralbl. 1903, I, S. 237. — [7]) Centralbl. f. Physiol. 16, 81 u. 104, sowie Compt. rend. 134, 1166 u. 1522. — [8]) Compt. rend. 135, 205. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 134. — [10]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 48, 73. — [11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 358.

drei- bis fünfmal größer [Horodynski, Salaskin u. Zaleski[1])]. Der Ammoniakgehalt des Blutes von Gänsen ist höher als der des Blutes von Hunden [K. Kowalewsky und Salaskin[2])].

In Bestätigung einer Theorie G. v. Bunges findet Abderhalden[3]) bei Kaninchen die Menge des nicht im Hämoglobin enthaltenen Eisens bei der Geburt am größten. Diesen Vorrat benutzt das wachsende Kaninchen zur Neubildung von Hämoglobin, bis es mit dem Futter genügende Eisenmengen resorbiert. Ein ähnlicher Prozeß, eine Neubildung von Hämoglobin mit Hilfe des Reserveeisens der Leber, sollte sich, so glaubte man, nun auch vollziehen, wenn ein Mensch sauerstoffärmere Luft zu atmen bekommt. In der Tat wird eine ganz bedeutende Vermehrung der Blutkörperchenzahl beim Verweilen in großen Höhen stets beobachtet, und zwar vollzieht sie sich in wenigen Stunden. Und ebenso rasch tritt beim Gelangen in tiefer gelegene Gebiete das Absinken ein.

Die absolute Menge des Hämoglobins ändert sich nun hierbei nicht, wie Abderhalden fand[4]). Der Vorgang findet seine Erklärung vielmehr durch eine Gefäßkontraktion, indem der verminderte Sauerstoffgehalt der Alveolarluft einen Übertritt von Plasma in die Lymphräume bewirkt. „Durch solche Gefäßkontraktion und die dadurch bewirkte relative Vermehrung der Zahl der roten Blutkörperchen und des Hämoglobins wird erreicht, daß bei derselben Herzarbeit in der Zeiteinheit mehr Hämoglobin die Lungenkapillaren passiert." Anderer Ansicht sind J. Gaule[5]) und Voorweld[6]).

H. v. Schrötter und N. Zuntz[7]) konnten bei Ballonfahrten keine Änderung in der morphologischen Beschaffenheit des Blutes finden.

Die große Affinität des Hämoglobins zum Kohlenoxyd bestätigen neue bei 37,5° C. ausgeführte Versuche v. Hüfners[8]); wie gefährlich dieses Gas ist, möge man aus der Angabe entnehmen, daß schon bei einem Gehalt von 0,05 Proz. CO in der Zimmerluft nicht weniger als 27 Proz. des vorhandenen Hämoglobins von ihm mit Beschlag belegt sind.

Die Eiweißkomponente des Hämoglobins haben E. Fischer und E. Abderhalden[9]) der hydrolytischen Spaltung unterworfen; sie heben hervor, daß die auch hier aufgefundene α-Pyrrolidinkarbonsäure, das Alanin und das Phenylalanin neben Leucin regelmäßige Bausteine des Eiweißmoleküls sind und sich häufiger finden als Glykokoll und Tyrosin.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 246. — [2]) Ibid. S. 552. — [3]) Ibid. 34, 500. — [4]) Zeitschr. f. Biol. 43, 125 u. 443. — [5]) Pflügers Arch. 89, 119. — [6]) Ibid. 92, 1—60. — [7]) Ibid. S. 479. — [8]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 48, 87. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 268.

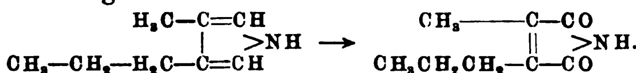
Was die Bindung des Eisens in der Farbstoffkomponente des Hämoglobins, dem alkalilöslichen **Hämatin**, betrifft, so wäre es nicht undenkbar, daß auch in diesem das Metall an Sauerstoff gebunden ist; wird doch nach einer Mitteilung von **Hantzsch** und **Desch**[1]) über farbige organische Ferriverbindungen auch das Eisensalz der Salicylsäure, dem folgende Konstitution zukommt:



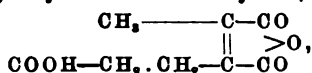
durch Alkalilauge nicht zerlegt.

Das aus dem Hämatin durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium hervorgehende **Mesoporphyrin** ist von **J. Zaleski** und **Morozewicz**[2]) erneut hergestellt worden, die Analysen von kristallisiert erhaltenen Präparaten, sowie Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol führen jetzt zur Formel $C_{34}H_{38}O_4N_4$ und, entsprechend für **Hämatoporphyrin**, zu $C_{34}H_{38}O_6N_4$, während bisher z. B. für letzteres die Formel $C_{16}H_{18}O_3N_2$ aufgestellt war.

Durch stärkere Reduktion entsteht dann das **Hämopyrrol**, $C_8H_{13}N$, das nach Versuchen von **W. Küster**[3]), welche durch **Plancher**[4]) eine indirekte Bestätigung erfahren haben, als $\beta\beta'$-Methyl-n-Propyl-Pyrrol höchstwahrscheinlich aufzufassen ist und durch Oxydation mit Chromsäure in Methyl-n-Propylmaleinsäureïmid übergeht:



Diese Konstitution würde wenigstens völlig in Übereinstimmung stehen mit der von **W. Küster**[5]) nunmehr sicher ermittelten Konstitution des Anhydrids der dreibasischen **Hämatinsäure** $C_8H_8O_5$ als Methyl-β-karboxyäthylmaleinsäureanhydrid,



womit nunmehr auch zunächst für die Hälfte der Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Hämatins die Anordnung so gut wie erkannt ist, da ja die Hämatinsäure in einer Menge entsteht, die etwa der Hälfte des verwendeten Hämatins entspricht. Aus künstlich hergestellten Melanoidinen konnte **Samuely**[6]) Hämatinsäuren nicht erhalten; durch Kochen von Eiweiß mit Salzsäure — so waren jene hergestellt — bilden sich also dem Hämatin nicht verwandte Farbstoffe. Wohl aber könnten zu letzterem die Farbstoffe in menschlichen Sarkomen in Beziehung stehen [**E. Zdarek** und

[1]) Ann. d. Chem. 323, 1. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 54. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2953. — [4]) Reale Accademia dei Lincei, Vol. 12, 1. sem., serie 5a. Sep. vom Verfasser. (Über die Oxydation des asymm. Dimethylpyrrols durch Chromsäure). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2948. — [6]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 355.

R. v. Zeynek[1])]. Ein solches Sarkomelanin lieferte, wie L. v. Zumbusch[2]) hervorhebt, bei der Hydrolyse kein Cystin.

Das Spektrum des oben erwähnten Mesoporphyrins ist fast identisch mit dem des Phylloporphyrins, einem Derivat des Chlorophylls [L. Marchlewski[3])]; die hierdurch wie durch die Reduktion beider Körper zum Hämopyrrol[4]) als begründet zu betrachtende chemische Verwandtschaft zwischen Blut- und Blattfarbstoff wird jetzt von L. Marchlewski[5]) durch die Überführung des Phylloporphyrins in die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ weiter erhärtet.

Auch aus Gallenfarbstoffen entstehen die Hämatinsäuren, und zwar aus Bilirubin in erster Linie das Imid der dreibasischen Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ [W. Küster[6])]. Die Menge ist aber geringer wie beim Hämatin, sie beträgt nur 25 Proz. des verarbeiteten Bilirubins. So enthält dieses wohl in einem Teil seines Moleküls andere Gruppen als das Hämatin. Für diese Auffassung würde auch sprechen, daß Bilirubin und Biliverdin, Urobilin und Proteinochrom im ultravioletten Teil des Spektrums im Gegensatz zu Blut- und Blattfarbstoffderivaten keine charakteristischen Absorptionsstreifen hervorrufen [L. Bier und L. Marchlewski[7])]. Übrigens läßt sich aus Gallensteinen vom Rind und vom Pferd außer dem gewöhnlichen Bilirubin ein in Chloroform leichter lösliches β-Bilirubin gewinnen [W. Küster[8])].

In der Galle des Eisbären hat Hammarsten[9]) die Ursocholeinsäure, ($C_{18}H_{28}O_4$), deren kristallisiertes Baryumsalz charakteristische Eigenschaften zeigt, aufgefunden.

In der Galle des Rindes findet Wahlgren[9]) die Glykocholeinsäure, welche bei der Spaltung durch Barytwasser Choleinsäure gibt ($C_{24}H_{40}O_4$). Durch Oxydation entsteht aus dieser Dehydrocholeinsäure ($C_{24}H_{36}O_4$) und dann Cholansäure ($C_{24}H_{36}O_7$). Die gleichen Säuren erhält F. Pregl[10]) aus der Desoxycholsäure, welche neben der Cholsäure die Hauptmenge der aus Rindergalle hergestellten Rohcholsäure ausmacht. Bei der Oxydation von Cholsäure findet er neben Biliansäure ($C_{24}H_{36}O_8$) auch die isomere Isobiliansäure, endlich die Ciliansäure von Lassar-Cohn, welcher die Formel $C_{20}H_{28}O_8$ auf Grund der Analyse des reinen Trimethylesters zuerkannt wird.

Eine Notiz über die Galle von Isabellbären gibt L. v. Zumbusch[11]).

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 493. — [2]) Ibid. S. 511. — [3]) Anz. d. Akad. d. Wiss. zu Krakau 1902, S. 223; Chem. Centralbl. 1902, II, 137. — [4]) Vergl. dieses Jahrb. 11, 229 (1901). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1271. — [6]) Journ. f. pr. Chem. [2] 65, 161. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1268. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 525. — [9]) Ibid. S. 556. — [10]) Sitzungsber. der K. Akad. d. W. zu Wien 111, IIb, Okt. 1902, Sep. vom Verfasser. — [11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 426.

Milch.

Während sich die Schafmilch durch einen höheren Gehalt an Butter und Kasein, sowie an Aschenbestandteilen von der Kuhmilch unterscheidet [Trillat und Forestier[1])], zeichnet sich die Eselinmilch nach ausgedehnten Untersuchungen von W. Ellenberger, Seeliger und Klimmer[2]) durch einen sehr geringen Fettgehalt aus. [Die Art des Melkens hat allerdings unter anderen einen großen Einfluß, worauf auch H. Mastbaum[3]) aufmerksam macht.] Das Verhältnis der Albumin- zur Kaseinmenge in der Eselinmilch kommt dem in der Frauenmilch recht nahe, auch die Art des Gerinnens ist bei beiden Milcharten ähnlich, und bei der Verdauung von Eselinkaseïn bildet sich kein unlöslicher Rückstand von Pseudonuclein. So wird Eselinmilch als Ersatz für Frauenmilch empfohlen, wenn sich auch die Kaseine schon in der prozentischen Zusammensetzung unterscheiden, was auch C. Storch betont.

Der hohe Eiweißgehalt des Colostrums ist bedingt durch Globuline; W. F. Sutherst[4]) findet neuerdings neben 2,75 bis 5,35 Proz. Kasein 5 bis 18 Proz. von jenen, während der Albumingehalt den in der Milch nur wenig übersteigt.

Die unverseifbare Substanz des Milchfetts wird von A. Kirsten[5]) als Cholesterin erkannt. Den Harnstoffgehalt der Frauenmilch behandelt eine Arbeit von W. Camerer sen[6]).

Die Veränderungen, welche sich beim Erhitzen von Milch einstellen und sich für den Nachweis eines vorausgegangenen Kochens eignen, werden von E. Fuld[7]), C. Storch[8]), F. Utz[9]), Soltsien[10]) und du Roi und Kohler[11]) beschrieben und verwertet[12]).

Harn.

Zur Konservierung des Harns für Zwecke der Analyse ist Formaldehyd in den meisten Fällen ungeeignet, da derselbe nach Untersuchung von M. Jaffé[13]) viele wichtige Reaktionen stört oder gänzlich aufhebt, z. B. die auf den Nachweis von Indikan, Harnsäure, Acetessigsäure und Pentosen zielenden. Anderseits läßt sich das Verhalten des Formaldehyds zum Harnstoff für den qualitativen Nachweis des letzteren verwerten. Es geben nämlich noch

---

[1]) Compt. rend. 134, 1517. — [2]) Arch. f. [Anat. u.] Physiol. Spl. 1902, S. 313. — [3]) Chem.-Ztg. 26, 248. — [4]) Chem. News 86; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 388. — [5]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 5, 838. — [6]) Zeitschr. f. Biologie 43, 67. — [7]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 425. — [8]) Milchzeitg. 31, 81; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 676. — [9]) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 889. — [10]) Pharm. Ztg. 42, 393. — [11]) Milchzeitg. 31, 17; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 536 u. 889. — [12]) Vergl. dieses Jahrb. 11, 230 (1901). — [13]) Therapie der Gegenwart, April 1902 (Urban und Schwarzenberg, Berlin u. Wien).

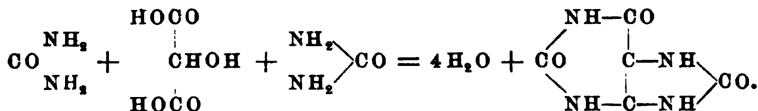
Harnstofflösungen, welche nur 0,25 proz. sind, mit Formalin und Salzsäure versetzt, deutliche Niederschläge eines Kondensationsproduktes, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat: $2\,CON_2H_4 + 3\,CH_2O - 2\,H_2O = C_5H_{10}O_3N_4$ und aus charakteristischen, mikroskopischen Kugeln besteht.

Was die quantitative Bestimmung des Harnstoffs betrifft, so empfiehlt Ch. Sallerin[1]) als beste die ein wenig modifizierte Methode von Braunstein[2]).

W. Camerer sen.[3]) erhält nach Pfaundlers Verfahren und nach Hüfner-Knop ziemlich übereinstimmende Werte.

E. Salkowski[4]) hat Bunsens Methode der Harnstoffbestimmung erweitert. Denselben Gegenstand behandeln ferner C. Arnold und Mentzel[5]), sowie Folin[6]).

Verfütterter Harnstoff wird von Vögeln zu Harnsäure verarbeitet, eine Injektion von Harnstoff bewirkt aber bei diesen Tieren erst dann eine Steigerung der Harnsäureausscheidung, wenn gewisse stickstofffreie Substanzen außerdem per os verabreicht werden; Malon-, Tartron- und Mesoxalsäure sind dabei am wirksamsten. Und so glaubt H. Wiener[7]) die Synthese der Harnsäure im Vogelorganismus durch folgendes Formelbild veranschaulichen zu können:



Hunde und Kaninchen führen dagegen einverleibte Harnsäure in Allantoin bezw. in Harnstoff über [E. Salkowski[8])].

Im menschlichen Organismus bildet sich die Harnsäure zum Teil aus den Purinbasen — über die Bestimmung derselben in Nahrungsmitteln arbeitete J. Walker Hall[9]) — so wurde eine Steigerung der Harnsäuremenge nach Eingabe von Hypoxanthin und Xanthin wahrgenommen, von Adenin[10]) wurden nach M. Krüger und J. Schmid[11]) etwa 41 Proz. als Harnsäure ausgeschieden.

Ein großer Teil der Purinkörper der menschlichen Nahrung geht in die Fäces; der Gehalt derselben an Xanthin u. s. w. ist dreimal so groß wie der des Harns [M. Krüger u. A. Schittenhelm[12])].

---

[1]) Bull. de la Soc. chim., Paris [3] 27, 620. — [2]) Vergl. dieses Jahrb. 11, 231 (1901). — [3]) Zeitschr. f. Biologie 43, 67. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 496. — [5]) Ibid. 36, 49. — [6]) Ibid. S. 333. — [7]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 42. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 495. — [9]) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1169. — [10]) Bei Hunden erwies sich Adenin als stark giftig, bei Kaninchen erst in großen Mengen; A. Schittenhelm, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 47, 432. — [11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 549. — [12]) Ibid. 35, 153.

Mit der Bestimmung der Harnsäure beschäftigen sich eine ganze Reihe von Arbeiten: Rudisch und Boroschek[1]), O. Makowka[2]), A. Wogrinz[3]), E. Richter[4]), G. Matrei[5]), André[6]), L. Niemilowicz[7]).

Freund und Fellner[8]) erstreben eine quantitative Bestimmung aller stickstoffhaltigen Bestandteile des Harns durch eine fraktionierte Fällung mit Sublimat, welche unter ganz bestimmten Bedingungen vorgenommen wird.

Endlich hat W. Camerer jun.[9]) die Ammoniakausscheidung im menschlichen Harn studiert; während die absoluten Mengen schwanken, sind die Werte in Bezug auf den Gesamtstickstoff recht konstant, sie betragen 4,6 bis 5,4 Proz. desselben. Jugendliche Individuen zeigten höhere Ammoniakausscheidungen als Erwachsene, ganz beträchtlich stieg die Ammoniakabgabe bei schwerem Diabetes.

Eine enorme Vermehrung des Harnindicans (auf das Drei- bis Sechsfache des normalen Werts) beobachteten Prutz und Ellinger[10]) als Folge einer Darmgegenschaltung beim Hunde und erklären dieselbe durch die Störung in der Fortbewegung des Darminhalts, welche zu vermehrter Eiweißfäulnis führt. Auch Phloridzininjektion bewirkt vermehrte Bildung von Indoxyl und Phenol [C. Lewin[11])].

Zu den normalen Bestandteilen des Harns gehört nach Bondzynski und Panck[12])] eine schwefelhaltige Substanz, Alloxyproteinsäure genannt, welche allerdings noch nicht in reinem Zustand isoliert, sondern nur als Baryumsalz abgetrennt werden konnte. Sie soll in recht bedeutender Menge (1,2 g in 24 Stunden) ausgeschieden werden.

S. Dombrowski[13]) will ferner Mannit (2 g pro 100 Liter Harn), Cadaverin, eine Base $C_7H_{15}O_2N$ und Natriumnitrat (2,5 bis 5 g pro 100 Liter Harn) aufgefunden haben. Auch das wären verhältnismäßig große Mengen! Findet sich doch z. B. Oxalsäure in viel geringerer Quantität, nämlich zu 0,01 bis 0,02 g pro die nach Autenrieth und H. Barth[14]), welche Salkowskis Verfahren modifizierten.

Auf Guanidin wurde von E. Pommerrenig[15]) ohne Erfolg gefahndet, nach Eingabe erscheint es im Harn.

---

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 24, 562. — [2]) Chem.-Ztg. 25, 1159. — [3]) Oesterr. Chem.-Ztg. 5, 319; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 377. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 41, 350. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 205. — [6]) Journ. Pharm. Chim. [6] 15, 522; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 305. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 264. — [8]) Ibid. 36, 401. — [9]) Zeitschr. f. Biologie 43, 13. — [10]) Arch. f. klin. Chirurgie 67, Heft 4. — [11]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1, 472. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2959. — [13]) Compt. rend. 135, 244. — [14]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 327. — [15]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1, 561.

r-Arabinose wird zerlegt, die eine Komponente, und zwar der natürliche Zucker, wird verbraucht, d-Arabinose tritt im Harn auf [C. Neuberg und J. Wohlgemut[1])].

Die pathologische Pentosurie, bei welcher der Harn nur r-Arabinose enthält, muß also auf einer Bildung der letzteren an einem Orte beruhen, wo die Zerlegung in die Komponenten nicht mehr erfolgen kann.

Maur. Bernard[2]) veröffentlicht einen Untersuchungsgang bei der Bestimmung der Eiweißsubstanzen im Harn, welcher zu Paris gelegentlich des Internationalen Pharmazeutischen Kongresses vereinbart wurde.

Alide Grutterink und Cornelia de Graaf[3]) finden in einem Fall von Bence-Jonesscher Albumosurie eine kristallisierende Albumose.

Enzyme.

Für das Inkrafttreten der Wirkung irgend eines Enzyms wird eine ganz bestimmte Reaktion als nötig erachtet; und so ist es natürlich auch nötig, den Indikator bestimmt anzugeben, mit welchem die Reaktion während der Wirkung eines Enzyms ermittelt worden war, da sich ja die verschiedenen Indikatoren auf Grund ihres chemischen Charakters gegen ein und dasselbe Gewebe verschieden verhalten können. Auf diese Verhältnisse weisen J. Munk[4]) und H. Friedenthal[5]) in ihren Untersuchungen über die Reaktion des Dünndarmchymus bei Carni- und Omnivoren, bezw. über die Reaktion des Blutserums der Wirbeltiere und der lebenden Substanz im allgemeinen und betonen, daß Lackmus auf Kohlensäure nicht reagiert, also alkalische Reaktion vortäuschen kann.

Daß die Wirkung bestimmter Enzyme gut bekannten chemischen Umsetzungen, z. B. dem Verseifen, völlig gleicht, zeigt M. Gonnermann[6]).

Für das Pepsin ist ein Gehalt an Chlor wesentlich; da nun jedes Alkali Chlor abspaltend wirkt, vernichtet es auch jede Wirksamkeit [M. Nencki und N. Sieber[7])]. Auch Pekelharing[8]) findet 0,47 bis 0,49 Proz. Chlor in seinen aus Schweinemagen- und reinem Hundemagensaft hergestellten Präparaten, von denen 0,001 mg noch wirksam waren. Sie zeigten auch eine konstante Zusammensetzung: C 51,99, H 7,07, N 14,44, S 1,63, Asche 0,1 bis 0,2 Proz., stets war Eisen qualitativ nachweisbar, Phosphor dagegen nicht.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **35**, 41. — [2]) Pharm. Ztg. **47**, 657; Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 828. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 393. — [4]) Centralbl. f. Physiol. **16**, 33 u. 54. — [5]) Zeitschr. f. allgem. Physiol. **1**, 56. — [6]) Pflügers Arch. **89**, 493. — [7]) Arch. scienc. biol. de St. Pétersburg **9**, 47; Zentralbl. f. Physiol. **16**, 105. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **35**, 8.

Die Spaltung durch Salzsäure lieferte Purinbasen (Xanthin), Pentosen und eine Eiweißkomponente, welche durch Erhitzen mit Kalilauge die sogenannte Pepsinsäure ergab. Die Präparate hatten keine fettspaltende Wirkung, brachten aber Milch zur Gerinnung und erzeugten in konzentrierten Albumosenlösungen Plasteïnniederschläge. Von Trypsin wurden sie nicht verändert.

Lab- und Pepsinwirkung werden hier also als Äußerungen ein und desselben Enzyms hingestellt, auch Maria Lawrow und S. Salaskin [1]) schließen sich dieser Meinung an [2]); der Chemismus ist freilich ein ganz verschiedener, während Lab koaguliert, also vielleicht synthetisiert, spaltet das Pepsin. Und zwar — bei lange dauernder Wirkung — gründlich. Findet doch L. Langstein [3]) in Fortsetzung früherer Arbeiten nach zwölfmonatlicher Verdauung von Eiweiß aus Pferdeblutserum von neuen Endprodukten die folgenden: Lysin, Glutaminsäure, Tyrosin, Oxyphenyläthylamin, Phenylalanin, stickstoffhaltige Kohlenhydrate und Cystin.

Das sind dieselben Produkte, welche auch das Trypsin, über dessen Wesen sich E. Salkowski [4]) äußert, und ähnliche Enzyme liefern, wie das Papayotin [O. Emmerling [5]) oder das proteolytische Enzym des Bacillus fluorescens liquefaciens oder das der Gerste bezw. des Malzes [W. Windisch [6]) u. C. S. Lintner [7])].

Das Trypsin p. e. bleibt das von der Pankreasdrüse [8]) erzeugte, welches nach W. Gmelin [9]) von der Geburt an energisch wirksam ist, während Pepsin und Lab nach Versuchen am Hunde erst um den 18. Tag auftreten. Allerdings scheint sich zunächst ein „Trypsinogen“ zu bilden. Reiner Pankreassaft aus dem Ductus Wirsungianus zeigt nämlich in keinem Stadium der Verdauung und bei keiner Ernährungsweise die Fähigkeit, Eiweiß zu verdauen [C. Delezenne und A. Frouin [10])]. Erst auf Zusatz von Darmsaft beginnt die Verdauung. Ob hier ein Enzym, Pawlows Enterokinase, das Trypsin aus seiner Vorstufe frei macht, ob ein Zymolysin wirkt [Hamburger u. Hekma [11])], muß noch entschieden werden.

Auch aus der Galle [A. Tschermak [12])], der Milz [Herzen und Radzikowski [13]), sowie Mendel und Rettger [14])], den

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 277. — [2]) Von weiteren Arbeiten über das Lab seien erwähnt: A. Weitzel, Arb. K. Ges.-Amt 19, 126; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 227. M. Javillier, Compt. rend. 134, 1373. D. Kurajeff, Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 411. S. Korschun, Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 141. — [3]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1, 507 u. 2, 229. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 545. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 695, 1012. — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 698; Chem. Centralbl. 1903, I, S. 178. — [7]) Zeitschr. f. das ges. Brauwesen 25, 365; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 288. — [8]) Vergl. O. Schumm: Über menschl. Pankreassekret, Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 292. — [9]) Pflügers Arch. 90, 591. — [10]) Compt. rend. 134, 1526 u. 135, 328. — [11]) Journ. de Physiol. 4, 805; Centralbl. f. Physiol. 16, 580. — [12]) Centralbl. f. Physiol. 16, 329. — [13]) Ibid. S. 243. — [14]) Ibid. S. 439.

Leukocyten bezw. dem Fibrin, und endlich aus Schlangengift [Delezenne[1])] sollen ähnlich wirksame Stoffe zu isolieren sein [H. Stassano[2]), W. M. Bayliss und Starling[3])].

Der Darmsaft, welchen Hamburger und Hekma (s. oben) aus einer Dünndarmfistel gewannen und der aus unwirksamem Pankreaspreßsaft Trypsin frei machte, verdaute an sich nicht Eiweiß, wohl aber Albumosen. Er enthielt also Cohnheims Erepsin, welches nach dessen neuesten Untersuchungen[4]) übrigens auch Kasein, Clupeinsulfat und langsamer auch Thymushiston zerlegen kann. Die Spaltung ähnelt, was die Produkte betrifft, der durch Säuren, über den Grad der Wirksamkeit im Vergleich mit der des Trypsins, mithin über die Wichtigkeit sind die Meinungen geteilt [O. Cohnheim[5]), Kutscher und Seemann[6]), S. Salaskin[7]), N. Sieber und C. Schumoff-Simonowski[8])].

Von den auf hochmolekulare Kohlenhydrate hydrolisiernd wirkenden Enzymen ist das Ptyalin nach Nic. Clemm[9]) imstande, Stärke und Glykogen bei drei Tage lang dauernder Einwirkung in Glukose überzuführen.

F. Pick[10]) glaubt das Enzym gefunden zu haben, welches das Glykogen der Leber in Zucker verwandeln kann.

Ob fettspaltende Enzyme im Blut vorhanden sind, ist nicht sicher; Hanriot[11]) betrachtet die Anwesenheit eines solchen als erwiesen, M. Doyon und A. Morel[12]] schließen aus ihren Versuchen, daß normales Blutserum keine Lipase enthält.

Dagegen ist von Connstein, Hoyer und Wartenberg[13]) im Ricinussamen ein lipolytisches Enzym sicher nachgewiesen worden, welches unter bestimmten Bedingungen außerordentlich kräftig, namentlich auf Fette mit hochmolekularen Säuren wirkt.

Zymasen versuchte M. Herzog[14]) aus dem Pankreas einiger Tiere zu gewinnen, bisher ohne Erfolg.

E. Weinland[15]) findet auch den Preßsaft von Ascariden wirksam; er zerlegt wie die lebenden Tiere Kohlenhydrate in Kohlendioxyd und Valeriansäure. Damit ist nun sicher erwiesen, daß auch diese Spaltung auf die Wirkung einer bestimmten Substanz zurückzuführen ist. Die Assimilation bleibt dagegen noch ein Vorrecht des lebenden Protoplasmas im Vereine mit dem Chlorophyll: ein Preßsaft aus Spinatblättern, dem gepulverte Spinatblätter zugesetzt waren, assimilierte nicht [R. O. Herzog[16])]. Ein-

---

[1]) Centralbl. f. Physiol. 16, 243. — [2]) Chem. Centralbl. 1902, II, S. 949. — [3]) Journ. of Physiol. 28, 325. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 134. — [5]) Ibid. 36, 13. — [6]) Ibid. 35, 432, 34, 528. — [7]) Ibid. 35, 419. — [8]) Ibid. 36, 244. — [9]) Pflügers Arch. 89, 517. — [10]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 3, 163. — [11]) Compt. rend. 134, 1363. — [12]) Ibid. S. 621, 1002, 1254. — [13]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3988. — [14]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 2, 102. — [15]) Zeitschr. f. Biol. 43, 86. — [16]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 459.

fachere synthetische Prozesse sind aber bereits als eine Wirkung von Enzymen erkannt worden, in der Darmwand dürften die Aminosäuren wieder zu hochmolekularen Komplexen synthetisiert werden, auch in der Magenschleimhaut bewirken Enzyme ähnliches [K. Glaeßner[1])].

Eine interessante Synthese beschreiben E. Bashford und W. Cramer[2]): Nierenbrei, welcher unzerstörte Zellen nicht mehr enthalten konnte, vollzog die Synthese der Hippursäure, wenn man ihn mit dem glykokoll- und benzoesäurehaltigen Blut in einem Autoklaven, der mit Sauerstoff gefüllt war, einem Druck von 10 bis 15 Atm. aussetzte.

Endlich verdanken wir E. Fischer und Fr. Armstrong[3]) die Synthese eines neuen Bisaccharids; Glukose und Galaktose konnten durch Kefirlaktase zur Isolaktose kombiniert werden, ein Zucker, der in seinem Verhalten gegen spaltende Enzyme eine Mittelstellung zwischen Milchzucker und Melibiose einnimmt.

Auch die Oxydationsvorgänge in der lebenden Zelle werden nach R. Chodat und A. Bach[4]) durch Enzyme vermittelt, Peroxyde, vielleicht Wasserstoffsuperoxyd, sollen als Zwischenprodukte entstehen, wobei sich empfindliche Teile der Zelle wieder durch ein besonderes Enzym [Loews[5]) Katalase] gegen das Hydroperoxyd schützen. J. H. Castle u. O. M. Shedd[6]) halten pflanzliche Oxydasen ihrer chemischen Natur nach ebenfalls den organischen Peroxyden analog zusammengesetzt. Ein Peroxyd dürfte auch das Oxyhämoglobin sein — fast möchte man es als die best bekannte Oxydase ansprechen [W. Küster[7])].

Die Nitritmikroben enthalten aber keine Oxydase, die chemische Arbeit derselben scheint mit dem Leben der Zelle gleichsam unzertrennlich verbunden [Omelianski[8])].

Anorganische Bestandteile.

Ein jedes für das Leben wichtige Element dürfte seine ganz bestimmte Funktion haben; so ist nach Loew, Aso, Furuta, Sawa, May[9]) Calcium den Pflanzen notwendig für die Bildung gewisser Nucleoproteide und zum Aufbau der Nucleine und der Chlorophyllkörner, während Magnesium als Bildner leicht löslicher Salze und zur Erleichterung der Phosphorsäureassimilation dient.

---

[1]) Verhdlg. d. Naturf. u. Ärzte 1901, II, S. 48; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 948. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 324. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3144. — [4]) Ibid. S. 1275, 2466. — [5]) Ibid. S. 2487. — [6]) Amer. Chem. Journ. 26, 526, 539. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, Heft 51. — [8]) Centralbl. f. Bakterien- u. Parasitenkunde II, 9, 113; Chem. Centralbl. 1902, II, S. 710. — [9]) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 365, II, S. 396, 1057, 1331.

Jod in Spuren wirkt anregend auf pflanzliches Leben; Fluor und Ferrocyanionen sind giftig.

Nach E. Overton[1]) ist die Erregbarkeit des Muskels an Natriumionen geknüpft (alle Natriumsalze verrichten schon in ganz schwacher Konzentration von 0,07 bis 0,003 Proz. den gleichen Dienst). Das Natrium kann nur durch Lithium, nicht durch Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium, Magnesium oder die alkalischen Erden ersetzt werden.

Arsen existiert nach A. Gautier[2]) und G. Bertrand[3]) in den verschiedensten Organen, namentlich in den keratinhaltigen Geweben; nach Cerny[4]) ist aber der Gehalt inkonstant, und dann kann das Arsen keine biologische Bedeutung haben; eine große besitzt das Eisen! Für die quantitative Bestimmung dieses Elements bei Stoffwechsel- und Harnuntersuchungen hat A. Neumann[5]) Methoden ausgearbeitet; N. Sacharoff[6]) betrachtet das Eisen als das tätige Prinzip der Enzyme und der lebendigen Substanz.

---

[1]) Pflügers Arch. 92, 346. — [2]) Compt. rend. 134, 1394. — [3]) Ibid. S. 1434. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 408. — [5]) Arch. f. [Anatom. u.] Physiol. 1902, S. 362. — [6]) Jena, Verlag von G. Fischer.

Pharmaceutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Am 17. Oktober 1902 starb Hugo Schwanert, der langjährige verdiente Lehrer der Chemie und Pharmacie an der Universität Greifswald. Geboren zu Braunschweig im Jahre 1828, studierte er in Göttingen und siedelte 1860 mit H. Limpricht nach Greifswald über, wo er sich später für Chemie und Pharmacie habilitierte, 1863 außerordentlicher und 1875 ordentlicher Professor wurde. Als Verfasser des „Hilfsbuches zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediziner“, welches kürzlich bei Friedr. Vieweg u. Sohn in IV. Auflage erschien, ferner durch seine „Pharmaceutische Chemie“, sowie durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen hat er sich einen angesehenen Namen erworben. Im Kreise seiner früheren Schüler wird dem unermüdlichen, jederzeit hilfsbereiten Lehrer stets ein treues Andenken bewahrt werden.

Literatur. Von der Universal-Pharmakopöe, einer vergleichenden Zusammenstellung der zur Zeit in Europa, Nordamerika und Japan gültigen Pharmakopöen, ist im Berichtsjahre der II. Band (M bis Z) erschienen. Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen.

Kurzgefaßtes Lehrbuch der Chemie für Mediziner und Pharmaceuten von A. Partheil in Bonn. Anorganischer Teil, I. Abteilung. 1901. Bonn, Karl Georgi.

Von Ernst Schmidts Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie liegt der II. Band, Organische Chemie umfassend, in vierter Auflage vor. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1892.

Manuale der neuen Arzneimittel für Apotheker und Ärzte, zusammengestellt von J. Mindes. 4. neubearbeitete Auflage. Zürich 1902. Institut Orell-Füssli.

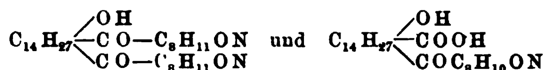
Das Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediziner von H. Schwanert ist in vierter Auflage erschienen. Braunschweig 1902. Friedr. Vieweg u. Sohn.

Ein Verzeichnis der neuen Arzneimittel nach ihren im Handel üblichen Namen, sowie nach ihrer wissenschaftlichen Bezeichnung hat Hugo Mentzel bearbeitet. (Sonderabdruck aus der Pharm. Zentralhalle 1902.)

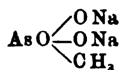
Neue Arzneimittel.

Die Zahl der neu in den Arzneischatz eingeführten Arzneimittel ist auch im Berichtsjahre eine nicht unbedeutende gewesen. Es dürfte genügen, der folgenden hier Erwähnung zu tun.

Agaricinsäure-di-p-phenetidid soll die antipyretischen Wirkungen des p-Phenetidins und der schweißtreibenden Wirkung der Agaricinsäure vereinigen und aus diesem Grunde in der Therapie Verwendung finden. Den gleichen Zwecken soll auch das ebenfalls von J. D. Riedel dargestellte Agaricinsäure-mono-p-phenetidid dienen:



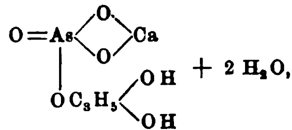
Die Körper entstehen aus p-Phenetidin und Agaricinsäure unter Abspaltung von Wasser und bilden farblose, geruch- und geschmacklose Kristallpulver. Amylarin ist Isoamyltrimethylammoniumchlorid, es soll nach C. Jacoby[1]) sowohl die Wirkung des Curares wie die des Muscarins in sich vereinigen. Tetramethylammoniumtrijodid, $(CH_3)_4NJ_3$, besitzt neben dieser Wirkung eine auf Abspaltung von Jod beruhende Wirkung, welche auch dem Tetraäthylammoniumtrijodid zukommt, dem aber die Curare- und Muscarinwirkung fehlen. Aristochin, Dichininkohlensäureester, ein geschmackloses Chininderivat, ist als Mittel gegen Keuchhusten von H. Dreser[2]) empfohlen. Arrhenal ist methylarsensaures Natrium von der Formel:



---

[1]) Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1902, S. 108. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1902, S. 1879.

und sind durch Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natrium bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erhalten. Es wird von A. Gautier[1]) als wenig giftige Arsenverbindung empfohlen, welche besser vertragen wird als Kakodylverbindungen. Unter dem Namen Arsitriol kommt Calciumglyceroarsenicicum in den Handel:



welches sich als leicht resorbierbares und sicher wirkendes Arsenpräparat bewährt haben soll[2]). Atoxyl ist Metarsensäureanilid: $C_6H_5NHAsO_2$, wird von Walter Schild als relativ ungiftiges Arsenpräparat empfohlen[3]).

Bismutose ist ein Wismuteiweißpräparat, welches von H. Fischer[4]) als ungiftiges und reizloses Ersatzmittel des Bismutum subnitricum empfohlen wird.

Chininurethan, eine Verbindung von Urethan (2 Mol.) mit Chinin (1 Mol.), wird nach Gaglio durch Erwärmen von Chininhydrochlorid, Urethan und Wasser dargestellt, es wird als reizloses Chininpräparat zu subkutanen Injektionen empfohlen. Cuprum citricum, das Citrat des Kupfers: $Cu_2C_6H_5O_7$, $2{,}5H_2O$, ein grünes Pulver, ist von F. v. Arlt[5]) als mildes Ätzmittel in der Augenheilkunde empfohlen.

Epiosin ist N-Methyldiphenylenimidazol, $C_{16}H_{12}N_2$, von E. Vahlen dargestellt, es besitzt bei außerordentlich geringer Giftigkeit sehr deutlich ausgesprochene schmerzstillende Wirkung[6]).

Die chemische Fabrik Dr. A. Heinemann in Eberswalde bringt unter dem Namen Gallogen reine Ellagsäure als ein neues Darmadstringens in den Handel[7]). Ein neues Darmantiseptikum ist weiterhin das Glutannol, eine Verbindung von vegetabilischem Fibrin mit Gerbsäure, die im Magensaft unlöslich, im Darmsaft löslich ist.

Guatannin ist ein neuerdings empfohlenes Lungenschwindsuchtsmittel, eine Verbindung von Guajakol, Zimtsäure und Tannin.

Hetolkoffein ist zimtsaures Koffeinnatrium, ein amorphes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver, welches sich in 2 Tln. Wasser und 50 Tln. Alkohol löst. Es soll an Stelle von Koffeinnatriosalicylicum in Form von subkutanen Injektionen Verwendung

---

[1]) Les Nouv. Remèdes 1902, Nr. 5. — [2]) Vgl. Jahrb. 11, 245 (1901). — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 1902, S. 277. — [4]) Ärztl. Rundschau 1902. — [5]) Wiener klin. Wochenschr. 1902, S. 18. — [6]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 1902, S. 5 u. 6. — [7]) Pharm.-Ztg. 1902, S. 580.

finden und die unangenehmen Nebenwirkungen des genannten Salzes nicht zeigen [1]).

Als Kryogenin wird das m-Benzamidosemikarbazid bezeichnet, das von Lumière als ein weißes, kristallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver gewonnen und von Dumarest als Fiebermittel empfohlen wurde [2]).

Mesotanum ist der Methoxymethylester der Salicylsäure,



$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_2.OCH_3\end{cases}$$

eine nur schwach riechende Flüssigkeit, wird als Ersatz des Methylsalicylats empfohlen, dessen starker Geruch der Anwendung vielfach hinderlich ist [3]). Floret [4]) hat den Ester bei rheumatischen und verwandten Affektionen als Einreibung in Gemischen mit Olivenöl angewandt.

Neu-Sidonal wird an Stelle von Sidonal (bekanntlich chinasaures Piperazin) als harnsäurelösendes Mittel empfohlen; es besteht aus Chinasäureanhydrid [5]).

Pyridin wird als harnsäurelösendes Mittel und Desinficiens von W. Bräutigam [6]) empfohlen.

Als Dr. Ritserts Anästhesin kommt der p-Amidobenzoesäureester in den Handel, welcher von C. v. Noorden [7]) als lokales Anaestheticum warm empfohlen wird; es ist ein weißes, geschmackloses und geruchloses Pulver, welches sich leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser, leicht in Spiritus, Äther und Chloroform löst.

Sublamin ist Quecksilberäthylendiamin, welches an Stelle von Quecksilberchlorid als ein reizloses Antisepticum empfohlen wird und nach Untersuchungen von M. Blumberg [8]) große Vorzüge vor diesem besitzt.

Anorganische Säuren.

Zur Prüfung auf Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure empfehlen E. Seybel und H. Wikander [9]) Jodkalium; weil das sich bildende Arsentrijodid nur sehr schwer in den genannten Säuren löslich ist, entstehe in einigen Kubikzentimetern Säure, welche nur 0,05 g As_2O_3 im Liter enthalte, noch ein deutlicher Niederschlag von Arsentrijodid, bei 0,01 g As_2O_3 noch eine deut-

[1]) Boll. chim. farm. 1902, p. 109. — [2]) Lyon. méd. 1902, Nov. — [3]) Zeitschr. d. Österr. Allg. Apothekervereins 1902, S. 1115. — [4]) Deutsche med. Wochenschr. 1902, S. 765. — [5]) Pharm.-Ztg. 1902, S. 26. — [6]) Ibid. 1902, S. 498. — [7]) Berl. klin. Wochenschr. 1902, S. 373. — [8]) Münch. med. Wochenschr. 1902, S. 1534. — [9]) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 5.

liche gelbe Färbung; Schwefelsäure muß zuvor auf das spezifische Gewicht 1,45 verdünnt werden. Das Reinsche Verfahren zur Desarsenierung von Salzsäure durch Kupfer wird von Thorner[1]) erneut als brauchbar bezeichnet, nur soll man die Salzsäure so lange mit neuen Mengen Kupfer kochen, bis dieses blank bleibt.

Wasserstoffsuperoxyd.

Da der Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure bei der therapeutischen Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds eventuell störend sein kann, hat L. Delaie[2]) den Vorschlag gemacht, diese Säure durch die indifferente Borsäure zu ersetzen, welche ebenso wie Schwefelsäure geeignet ist, konservierend zu wirken.

Borsäure.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Borsäure im Borax, welcher ja häufig mit anderen Natriumsalzen verunreinigt ist, empfiehlt Th. S. Barie[3]) als einfachstes Verfahren die direkte Titration in Glycerinlösung, bei Gegenwart von Phenolphtalein als Indikator, welche vom Referenten schon zur Bestimmung der Borsäure in Verbandstoffen empfohlen ist. Bezüglich eines Verfahrens zur kolorimetrischen Bestimmung der Borsäure von A. Nebebrand und eines gewichtsanalytischen Verfahrens von A. Partheil s. S. 258.

Cerium oxalicum.

C. R. Böhm[4]) hat nachgewiesen, daß das Cerium oxalicum medicinale nur zum Teil aus Cer besteht, daneben die Oxalate aller übrigen seltenen Erden enthält, und ein Verfahren zur Reinigung dieses Präparats, sowie zur Prüfung desselben ausgearbeitet, bezüglich dessen auf die Originalarbeiten verwiesen wird.

Bismut.

Nach P. Thibault[5]) sind Bismutoxyjodidgallat und Bismutjodidgallat identisch, und zwar sind beide als Gemenge der (siehe diesen Bericht 1901, S. 251) von ihm früher beschriebenen Bismutgallussäure mit Bismuttrijodür zu betrachten, deren Mengenverhältnis je nach der Darstellung schwankt.

---

[1]) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1665. — [2]) L'Union pharm. 1901, Nr. 12. — [3]) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1661. — [4]) Pharm.-Ztg. 1902, S. 297; Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, Nr. 16. — [5]) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XVI, 4.

Quecksilber.

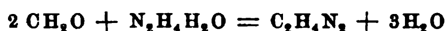
Nach J. Koster und S. J. Stork [1]) sind entsprechend den Angaben von Ostwald das gelbe und rote Quecksilberoxyd identisch und besteht zwischen beiden ein Unterschied im Verhalten zu Oxalsäure nur in quantitativer, nicht in qualitativer Hinsicht. Der Unterschied verschwindet um so mehr, je feiner das rote Quecksilberoxyd pulverisiert ist.

Zur Bestimmung des freien Quecksilbers im Hydrargyrum jodatum flavum empfiehlt Henrik Enell [2]) Behandlung desselben mit Jodkaliumlösung und $^1/_{10}$-Normaljodlösung bis zur Lösung des Quecksilbers und Zurücktitrieren des Überschusses an Jod mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung.

Formaldehyd.

Zum Nachweise von Formaldehyd empfehlen C. Arnold und C. Mentzel [3]) das folgende Verfahren: In 3 bis 5 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit wird ein erbsengroßes Stück salzsaures Phenylhydrazin gelöst, zwei bis vier Tropfen eines 5 bis 10 proz. Natriumnitroprussidlösung und tropfenweise eine 10 bis 15 proz. Alkalilösung hinzugesetzt, worauf sofort eine blaue bis blaugraue, längere Zeit beständige Färbung entsteht. Noch empfindlicher als Nitroprussidnatrium soll Ferricyankalium sein, wobei eine intensive scharlachrote Färbung eintritt.

Eine Methode zur Bestimmung des Formaldehyds gründet A. Pfaff [4]) auf die von Curtius aufgefundene Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydrazinhydrat, wobei ein Formalazin genanntes Kondensationsprodukt



$$2\,CH_2O + N_2H_4H_2O = C_2H_4N_2 + 3\,H_2O$$

lich bildet. Man bringt Hydrazinhydrat (in Form einer $^1/_{10}$-Normallösung) im Überschuß zu der zu untersuchenden Formaldehydlösung und titriert das nicht gebundene Hydrazinhydrat mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zurück, wobei Methylorange als Indikator dient.

Bromoform.

Die elektrolytische Darstellung gelingt nach P. Coughlin [5]) am besten bei einer Anodenstromdichte von 3,8 Ampère auf ein Quadratzentimeter und bei einer Temperatur von 25°. Elektrolysiert

[1]) Pharm.-Ztg. 1902, S. 241. — [2]) Ibid. 1902, S. 491. — [3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 246. — [4]) Ibid. 1902, S. 701. — [5]) Chem. Zentralbl. 1902, I, 455.

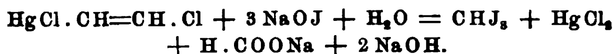
wird eine Lösung von 25 Tln. Kaliumbromid, 8,2 Tln. Aceton und 15 Tln. Wasser:



$$6Br + (CH_3)_2CO + H_2O = CHBr_3 + CH_3.COOH + 3HBr.$$

Jodoform.

Den durch Acetylen in Quecksilberchloridlösung entstehenden Niederschlag: Cl—Hg—CH=CH—Cl benutzt O. le Comte[1]) zur Jodoformdarstellung. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in Wasser gut verteilt, mit Jod und mit so viel Natronlauge versetzt, bis alles Jod verschwunden ist. Die vorher weiße Mischung ist nun gelb gefärbt, das fein verteilte Jodoform wird abfiltriert, zur Entfernung freien Jods mit verdünnter Alkalilauge, zur Entfernung des Quecksilberoxyds mit verdünnter Salzsäure und dann mit reinem Wasser gewaschen. Hierbei wird das aus Jod und Ätznatron gebildete Hypojodid auf das Acetylenquecksilberchlorid unter Bildung von Jodoform, Natriumformiat, Quecksilberchlorid und Ätznatron ein:



$$HgCl.CH{=}CH.Cl + 3NaOJ + H_2O = CHJ_3 + HgCl_2 + H.COONa + 2NaOH.$$

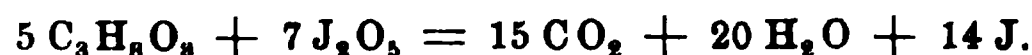
Chloralhydrat.

Richard Mauch[2]) liefert umfangreiche Beiträge über physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats und dessen Verwendung in pharmaceutisch-chemischer Beziehung.

Glycerin.

Eine Methode von Deiss[3]) zur Bestimmung des reinen Glycerins im käuflichen Glycerin beruht auf der Absorption von Wasser durch ein konstantes Gewicht eines Gemisches von Glycerin und Phenol, welche Absorption im direkten Verhältnis zum Konzentrationsgrade des verwendeten Glycerins steht.

Dagegen bestimmt A. Chaumeil[4]) das Glycerin in wässeriger Lösung auf indirektem Wege, auf die Tatsache gestützt, daß Glycerin bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure durch Jodsäure vollkommen zu Wasser und Kohlensäure oxydiert wird:



$$5C_3H_8O_3 + 7J_2O_5 = 15CO_2 + 20H_2O + 14J.$$

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1902, Nr. 7. — 2) Arch. d. Pharm. 1902, S. 113. — 3) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 40. — 4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, Nr. 42.

Das ausgeschiedene und durch Überdestillieren erhaltene Jod wird mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung bestimmt. Da 1778 Tle. Jod 460 Tln. Glycerin entsprechen, so entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung 0,2587 g Glycerin.

Alkaloide.

Zur Extraktion von Alkaloiden, z. B. bei forensischen Analysen oder Wertbestimmung galenischer Präparate, eignet sich nach E. Springer[1]) das Perforationsverfahren mindestens ebensogut, als das übliche Ausschüttelungsverfahren.

Die Widerstandsfähigkeit von Morphin gegen Fäulnisprozesse hat W. Autenrieth[2]) erneut festgestellt. Er vermochte Morphin in Leichenteilen nach $1^1/_4$ Jahren trotz starker Verwesung deutlich nachzuweisen; auch Strychnin vermochte Autenrieth nach etwa Jahresfrist noch zu erkennen, trotzdem ein großer Teil desselben durch Fäulnis verloren geht. Die Angaben über die Widerstandsfähigkeit des Morphins konnte Th. Panzer[3]), welcher aus sechs Monate der Fäulnis ausgesetzten Leichenteilen noch Morphin isolieren konnte, bestätigen.

J. Gadamer[4]) hat im Verein mit Ziegenbein und Wagner seine Arbeiten über Corydalisalkaloide fortgesetzt und dabei konstatiert, daß in den Knollen von Corydalis cava nicht weniger als 11 Alkaloide sicher vorhanden sind.

Aus den Blättern von Strychnos nux vomica hat G. Boorsma[5]) eine neue Base, das Strychnicin, isoliert, wasserfreie nadelförmige, bei 240° sich bräunende Kristalle, deren Menge in den frischen Blättern nicht mehr als 0,01 Proz. beträgt. Als Identitätsreaktion des Strychnins wurde von Wharton[6]) das Verhalten einer konzentrierten Lösung desselben in Schwefelsäure zu Brom, wodurch karminrote Färbung eintritt, angegeben. Als einfachstes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Strychnins in Gemischen von Strychnin und Brucin gilt das Verfahren von Keller, welches darin besteht, daß man das Alkaloidgemisch in 10 ccm 10 proz. Schwefelsäure löst, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 1 ccm starker Salpetersäure [S = 1,42] versetzt und nach etwa $1^1/_2$ stündiger Digerierung das unveränderte Strychnin, nach Alkalisierung mit Ammoniak, mit Chloroformäther ausschüttelt. H. M. Gordin[7]) hat diese Methode an Gemischen von Strychnin

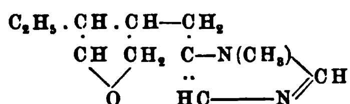
---

[1]) Pharm.-Ztg. 1902, Nr. 9. — [2]) Ber. d. Pharm. Ges. 1901, Nr. 9. — [3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs u. Genußmittel 1902, S. 1. — [4]) Arch. d. Pharm. 1902, Nr. 182. — [5]) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1674. — [6]) Pharm.-Ztg. 1902, S. 181. — [7]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 641.

und Brucin nachgeprüft und durch Beschränkung der Einwirkung der Salpetersäure auf eine bestimmte Zeit, Ersatz des Ammoniaks durch Natronlauge und des Chloroformäthers durch Chloroform die Genauigkeit des Verfahrens wesentlich verschärft. Beim Abdestillieren des Chloroforms kann leicht ein Verlust an Strychnin dadurch eintreten, daß Kristalle des Alkaloids durch Dekrepitation in das Rohr, welches den Destillierkolben mit dem Kühler verbindet, hinausgeschleudert werden. Dies läßt sich sehr leicht durch einen Zusatz einiger Kubikzentimeter Amylalkohol vermeiden. Das Alkaloidgemisch wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach völligem Erkalten der Flüssigkeit mit 3 ccm eines im voraus bereiteten und erkalteten Gemisches von konzentrierter Salpetersäure (1,42) und Wasser zu gleichen Teilen versetzt. Nach genau 10 Minuten gießt man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, macht mit Natronlauge stark alkalisch und schüttelt das unangegriffene Strychnin mit Chloroform dreimal aus. Die Chloroformlösung wird in ein tariertes Kölbchen filtriert, mit 2 ccm Amylalkohol versetzt und die Flüssigkeit vollständig abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 130 bis 140° wird gewogen.

Umfangreiche Untersuchungen über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Ipecacuanhawurzel verdanken wir G. Frerichs und N. de Fuentes Tapis[1]), in welchen neben der Bestimmung der Gesamtalkaloide auch Angaben über die Einzelbestimmung des Cephaëlins, Emetins und Psychotrins gemacht werden.

A. Pinner und H. Schwarz[2]) betrachten auf Grund ihrer Untersuchungen das Pilokarpin als ein Methylglyoxalinderivat von folgender Konstitution:



Die Synthese des Atropins ist nunmehr eine vollständige geworden, nachdem es Ladenburg gelungen ist, aus dem Tropidin das Tropin rein darzustellen, und Willstätter die Synthese des Tropidins bewerkstelligt hat [3]). Die Untersuchung über das Skopolin hat E. Schmidt mit großem Erfolge fortgesetzt[4]).

Nach J. Gadamer[5]) enthält die Colombowurzel mindestens

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 390. — [2]) Berl. Ber. 1902, S. 214. — [3]) Ibid. 1902, 1159, 2538; 1870. — [4]) Apoth.-Ztg. 1902, Nr. 69. — [5]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 450.

zwei berberinartige, aber mit Berberin nicht identische Alkaloide, dagegen kein Berberin. Das Ephedrin, das Alkaloid von Ephedra vulgaris, untersuchte E. R. Miller[1]).

Ätherische Ole.

Über die quantitative Bestimmung ätherischer Öle in Gewürzen stellte C. Mann[2]) in Würzburg Untersuchungen an. Das ätherische Öl von Asarum arifolium untersuchte E. R. Miller[3]), er fand in dem Öl neben Safrol als Hauptbestandteil l-Pinen, Eugenol, Methyleugenol, Methylisoeugenol, Asaron und ein Phenol von noch unbekannter Zusammensetzung.

[1]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 481. — [2]) Ibid. 1902, S. 149. — [3]) Ibid. 1902, S. 149.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

Die erste Jahresversammlung der im abgelaufenen Jahre begründeten Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker fand am 3. und 4. August in Eisenach unter Vorsitz von A. Hilger-München statt. Durch Vertretung des Reichs und einer größeren Anzahl von Bundesstaaten gab sich das lebhafte Interesse der Regierungen für die Bestrebungen der Vereinigung und für die Bedeutung der Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln zu erkennen.

Literatur. Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. Heft III. Berlin 1902, Julius Springer.

Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche. Eine Sammlung der Gesetze und wichtigsten Verordnungen, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, nebst den amtlichen Anweisungen zur chemischen Untersuchung derselben. Von Dr. K. v. Buchka. Berlin 1902, Julius Springer.

Gesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 nebst den Gesetzen vom 25. Juni 1887 über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 5. Juli 1887 über die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei Herstellung von Nahrungsmitteln u. s. w. Textausgabe mit Erläuterungen. Von Theodor v. d. Pfordten. München 1902, Oskar Beck.

Gesetz betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901 nebst Ausführungsbestimmungen vom 2. Juli 1901. Textausgabe mit Einleitung, Anmerkungen u. s. w. Von Theodor v. d. Pfordten. München 1902, Oskar Beck.

Kompendium der bakteriologischen Wasseruntersuchung nebst vollständiger Übersicht der Trinkwasserbakterien. Von Prof. Dr. W. Migula zu Karlsruhe. Wiesbaden 1901. Verlag von Otto Nemnich.

Gewinnung und Darstellung der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel von Dr. Eugen Seel. Stuttgart 1902, F. Enke.

Milch.

Um teilweise entrahmter Milch ihr bläuliches Aussehen zu nehmen, wird nach A. Reinsch[1]) der Milch ein gelber Farbstoff zugesetzt, der aus einer stark alkalischen Lösung eines gelben Teerfarbstoffes bestand. Untersuchungen über die Abnahme des Säuregrades der Milch hat Arthur Kirsten[2]) angestellt, bei welchen sich ergeben hat, daß beim Stehenlassen der Milch in offenen Gefäßen, beim Zentrifugieren und beim Kochen in offenen Gefäßen die Säure der Milch eine Abnahme erfährt und sich diese Abnahme auf den teilweisen Verlust der in der Milch gelösten freien Kohlensäure zurückzuführen ist. Somit wird die Säure der frischen Milch nicht allein durch die in der Milch enthaltenen sauren Phosphate, sondern zum Teil auch durch den Gehalt der Milch an gelöster freier Kohlensäure bedingt. Über das Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau und seine Verwendung zur Unterscheidung von ungekochter und gekochter Milch macht Franz Schardinger[3]) eingehende Mitteilungen.

Butter.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Milchfettes einzelner Kühe von verschiedenem Alter im Laufe der Laktation haben Klein und A. Kirsten[4]) angestellt. Sie zeigen, daß die chemische Zusammensetzung des Milchfettes einzelner Kühe im Laufe einer Laktation recht beträchtliche Schwankungen aufweist, die meist über die bisher bekannten Grenzen noch erheblich hinausgehen. Dies gilt für die Reichert-Meisslsche Zahl, die Hehnersche Zahl, die Jodzahl und die Re-

[1]) Ber. d. städt. Untersuchungsamtes Altona 1901, S. 9. — [2]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungsmitteln 1902, S. 98. — [3]) Ibid. 1902, S. 1113. — [4]) Milch-Ztg. 1902, S. 618.

fraktion. Die Schwankungen erklären sich hauptsächlich aus dem Wechsel der Fütterung und dem Fortschreiten der Laktation. Der Einfluß der Individualität trat nur bei einem Tiere schärfer hervor. Ein Einfluß des Alters der Tiere konnte nicht nachgewiesen werden.

Über den Einfluß der Fütterung und der Witterung auf die Reichert-Meisslsche Zahl der holländischen Butter äußert sich A. J. Swaving[1]) auf Grund größerer Versuchsreihen folgendermaßen: 1. Der späte Weidegang erniedrigt infolge der dürftigen Fütterung die Reichert-Meisslsche Zahl, während die Crismersche Zahl steigt. 2. Die frühzeitige Aufstallung erhält die Reichert-Meisslsche Zahl auf einer beträchtlichen Höhe; die Crismersche Zahl übersteigt die von Crismer aufgestellte Grenze 57° nicht. 3. Der Fütterungswechsel macht sich fast sofort und sehr stark in der Zusammensetzung der Butter geltend, und zwar durch starke Erniedrigung der Reichert-Meisslschen Zahl, Steigung der Refraktometerzahl und der Crismerschen Zahl. 4. Es ist anzunehmen, daß der späte Weidegang keine besondere Erniedrigung der Reichert-Meisslschen Zahl verursachen wird, wenn dem dürftigen Weidefutter Kraftfuttermittel beigegeben werden.

Untersuchungen über die wechselnde Zusammensetzung der Butter führte J. van Rijn[2]) aus. Er zeigt, daß bei der Analyse derart abnorme Zahlen gefunden werden können, daß man wirklich glauben könnte, es läge eine verfälschte Butter vor. Die Zahl der Butterproben mit einer niedereren Reichert-Meisslschen Zahl als 25 vermehrte sich im September bis Oktober von 52,1 bis 79,1 Proz., das Gegenteil war der Fall von Oktober bis Dezember. Die Jodzahl ging von Anfang bis zu Ende der Versuchsperiode fast regelmäßig zurück, desgleichen die Refraktometerzahl. Das Gesamtergebnis der Arbeit zeigt von neuem die Unmöglichkeit, auch nur annähernd die Größe der Fälschung einer Butter in Prozenten anzugeben, solange der Weg ausgeschlossen ist, durch die Untersuchung einer zweifellos echten Probe derselben Herkunft die Zusammensetzung des ursprünglich ungefälschten Produktes kennen zu lernen.

Die Sterilisierung von Rahm ist nach Tiemann[3]) ohne jeden Einfluß auf die Zusammensetzung der daraus bereiteten Butter.

Karl Schreiber[4]) hat einige Bakterien auf ihre Tätigkeit hin, Fett zu zersetzen, unter verschiedenen Versuchsbedingungen geprüft und im Anschluß daran speziell der Frage, ob auch An-

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, S. 577. — [2]) Landw. Versuchsstationen 1901, S. 347. — [3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 621. — [4]) Arch. f. Hyg. 1902, S. 328.

aeroben an der Fettzersetzung beteiligt sind, seine Aufmerksamkeit zugewandt. Nach ihm ist reines Fett für sich kein Nährboden für Mikroorganismen. Eine Anzahl von Bakterien vermag Fett bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nährmaterial und Sauerstoff, besonders energisch bei Bindung der entstehenden Säuren durch Kalk, nicht nur zu spalten, sondern auch zu zerstören. Äußere Umstände, welche das Wachstum der Bakterien beeinflussen, alterieren höchstwahrscheinlich im gleichen Sinne ihre fettzerstörende Tätigkeit.

Nach Otto Jensen[1]) besitzen die nicht verflüssigenden Bakterien nicht oder nur in ganz geringem Maße die Fähigkeit, Fette unter Abspaltung von Fettsäuren zu zerlegen, während die verflüssigenden Bakterien — Bacterium fluorescens liq. und Bacterium prodigiosus — ein starkes Fettspaltungsvermögen besitzen. Milchsäurebakterien sind der Vermehrung der ersteren nicht hinderlicher als milchzuckervergärende Hefe; die gebildete Milchsäure wirkt aber hemmend auf die hydrolytische Spaltung, zumal in mit Milchzucker versetzter Butter, was sich auch im Geruch und Geschmack derselben zu erkennen gibt. Besondere Wichtigkeit beim Ranzigwerden der Butter kommt Oidium lactis zu, welches Butterfett zu zersetzen, Milchzucker zu vergären und Kasein zu peptonisieren vermag, wird aber in seiner Wirkung durch Milchsäure scheinbar auch beeinträchtigt. Es wird angenommen, daß die verflüssigenden Bakterien mit dem Wasser, Oidium lactis und Cladosporium butyri aus der Luft in die Butter gelangen, und deshalb empfohlen, zur Herstellung haltbarer Butter die Milch, Rahm und Butter während der Verarbeitung bezw. im fertigen Zustande möglichst wenig mit Wasser und Luft in Berührung zu bringen. Man soll deshalb die pasteurisierte Milch bezw. Rahm in geschlossenen, von sterilisierter Luft durchströmten Kühlern abkühlen, die Rahmtonnen gut bedeckt halten, die Butter selbst nur mit ausgekochtem Wasser in in Berührung bringen und die zum Verkaufe zu bringende Butter bei möglichst geringer Oberfläche der einzelnen Stücke sorgfältig verpacken.

A. Börner[2]) hat ein Verfahren zum Nachweis von Margarine in Butter ausgearbeitet, welches sich auf den Nachweis der in der Margarine enthaltenen Pflanzenfette gründet. Es beruht auf der Isolierung des Phytosterins, Umwandlung desselben in Essigsäureester und Identifizierung dieser durch den Schmelzpunkt. Zusätze von 1 Proz. Pflanzenfett sollen auf diese Weise noch nachweisbar sein.

Butter darf nach einer Bekanntmachung des Reichskanzlers

---

[1]) Zentralbl. f. Bakterienkunde II, 8, S. 140. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung 1902.

vom 1. Juli 1902[1]) ab im Deutschen Reiche nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichtsteile Fett oder in ungesalzenem Zustande mehr als 18 Gewichtsteile, in gesalzenem Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält.

Fette.

P. Soltsien[2]) modifizierte die Halphensche Reaktion dadurch, daß er Öl oder Fett mit 20 Proz. einer 1proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und ungefähr halb soviel Amylalkohol, wie das Volumen dieses Gemisches beträgt, verwendet, da die Reaktion bei ganz geringem Gehalt des Fettes an Cottonöl ohne Amylalkohol ausbleibt.

Proben von Rohfett amerikanischer Schweine, welche mit Baumwollensamenmehl gefüttert worden waren, gaben eine deutliche Halphensche Reaktion[3]).

A. Steinmann[4]) schlägt vor, die Halphensche Reaktion in einem Druckfläschchen vorzunehmen, in welchem sie sehr schnell und noch empfindlicher als sonst eintritt, da bei Anwendung eines Rückflußkühlers die Reaktion durch Herabsetzung des Siedepunktes sehr verzögert wird.

Eine hohe Jodzahl des Schweinefettes beobachtete Mansfeld[5]). Das Fett stammte von serbischen Schweinen, die mit ölhaltigen Samen gemästet waren. Die Jodzahl betrug nämlich 72 und die Refraktometerzahl 52 bei 40°.

Den Nachweis von Sesamöl in Schokolade empfiehlt G. Posetto[6]) mittels der Baudouinschen Reaktion zu führen.

Fleisch und Fleischwaren.

A. Hasterlick[7]) weist darauf hin, daß sein im Jahre 1893 veröffentliches Verfahren zum chemischen Nachweis von Pferdefleisch in Fleischkonserven (Arch. d. Hygiene XVII, S. 440), welches sich auf das Jodabsorptionsvermögen des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes gründete, kürzlich in zwei Fällen die Verwendung von Pferdefleisch an Stelle von Rindfleisch bewiesen hat. Ein Sauerbraten lieferte Jodzahlen von 72,3 bis 72,7 gegenüber von 55,4 bis 56 bei einem aus Rindfleisch

---

[1]) Reichsgesetzbl. 1902, Nr. 12. — [2]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1901, S. 25. — [3]) Ibid. 1901, S. 89. — [4]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, S. 560. — [5]) Zeitschr. d. österr. Apothekervereins 1902, S. 1155. — [6]) Giorn. Farm. Chim. 1901, S. 241. — [7]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungsmitteln 1902, S. 156.

zubereiteten Braten, und gekochtes Magerfleisch lieferte Jodzahlen 78,5 bis 78,9 gegenüber 41,9 bis 54 im Rindfleisch.

Über die Zulässigkeit schwefligsaurer Salze in Nahrungsmitteln haben Lebbin und Kallmann[1]) Versuche an Menschen und Tieren ausgeführt. Ausnutzungsversuche an Menschen ergaben, daß von einer nachteiligen Beeinflussung der Verdaulichkeit des Schabefleisches durch einen Sulfatzusatz keine Rede sein kann. Dagegen hält Kionka[2]) seine Ansicht über die Giftigkeit der schwefligsauren Salze aufrecht und weist durch Versuche nach, daß das schwefligsaure Natrium bei länger fortgesetztem Genuß schwere Blutvergiftungen hervorruft, es entstehen intravitale Gefäßverlegungen, sowie Blutungen und entzündliche oder degenerative Prozesse, pathologische Veränderungen, welche als Folgen der erstgenannten Wirkung aufzufassen sind.

Brot und Backwaren.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot ist nach J. C. Berntrop[3]) die von Weibull angegebene und durch Polenske verbesserte Methode umständlich und zeitraubend. Nach Berntrop kocht man am besten 150 g Brot mit 500 ccm Wasser und 100 ccm starker Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler, kühlt ab und filtriert. Der bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser gewaschene Rückstand wird bei 110° getrocknet, mit ausgeglühtem Sand gemischt und mit Äther ausgezogen. Aus der Reichert-Meisslschen Zahl kann man ersehen, ob zum Backen des Brotes Milch oder ein anderes Fett als Milchfett oder nur Wasser genommen ist. Der Fettgehalt des Weizenmehls beträgt durchschnittlich 1,68 Proz., die Reichert-Meisslsche Zahl ist 1,8.

Auf Grund von ausgedehnten Versuchen empfiehlt R. Sendtner[4]) zur Prüfung der Eierteigwaren auf künstliche Färbung Ausschüttelung mit Äther bezw. 70 proz. Alkohol und zur Ermittelung des Eigehaltes die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure nach Juckenak, gegebenen Falls in Verbindung mit der Bestimmung des Ätherextraktes und der Jodzahl des extrahierten Fettes. Als niedrigsten Wert für die Lecithinphosphorsäure muß nach Sendtner 0,045 Proz. angenommen werden, wenn, wie Juckenak[5]) als Eierteigware nur ein Erzeugnis angesehen wird, bei dessen Herstellung auf je $\frac{1}{2}$ kg Mehl mindestens zwei Eier Verwendung gefunden haben. Für den Ätherextrakt eine Grenze festzustellen,

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1901, S. 324. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 1902, Nr. 6. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 121. — [4]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußmitteluntersuchung. 1902, S. 997. — [5]) Ibid. 1902, S. 997. u. f.

ist nicht wohl angängig, doch kann man sagen, daß dem eben erwähnten Eigehalte etwa 2 Proz. Ätherextrakt entsprechen. Die Jodzahl, für welche Spaeth 98 vorgeschlagen hat, ist sehr reichlich bemessen.

E. Jenkins[1]) fand, daß zum Färben von Nudeln außer Kurkuma einige gelbe Farbstoffe Verwendung finden, welche nicht in Alkohol löslich sind. Der in salzsäurehaltigem Alkohol lösliche Farbstoff bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels rosenrot zurück, wird durch Zusatz von Ammoniak goldgelb, färbt Wolle schmutzig gelb und wird beim Betupfen mit Salzsäure rot, scheint also mit Methylorange verwandt zu sein.

Die Erkennung von Unkrautsamen, besonders von Kornrade im Mehl, begründet L. Medicus[2]) auf Bestimmung des Sapotoxingehaltes dessen Löslichkeit in Chloroform und absolutem Alkohol.

Früchte und Fruchtkonserven.

Nach Untersuchungen von P. Süss[3]) ist Salicylsäure ein integrierender Bestandteil der Erdbeeren. Er fand im Liter Preßsaft 2 bis 3 mg Salicylsäure, dagegen konnte in Johannisbeeren, Stachelbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Heidelbeeren, Preißelbeeren, Kirschen, Pflaumen, Reineclauden, Äpfeln und Birnen Salicylsäure nicht nachgewiesen werden.

Für die Untersuchung von Fruchtgelees, Marmeladen und eingemachten Früchten, auch zum Nachweis von Teerfarbstoffen in denselben gab E. Jenkins[4]) umfangreiche Beiträge, Pflaumenmus untersuchte R. Wog[5]).

A. Beythien und Paul Bohrisch[6]) fanden in zahlreichen Proben getrockneter amerikanischer Kompottfrüchte, Aprikosen, Birnen, Pfirsichen, Prünellen, ungeheure Mengen von schwefliger Säure, oft mehr als das Vierfache der von Präservesalzfreunden als zulässig bezeichneten Mengen.

Nach Mitteilung des Kaiserlichen Konsulats für Australien sind daselbst von der Ackerbauabteilung im Ministerium des Staates Victoria Versuche angestellt, frische Früchte durch Behandlung mit gasförmiger Blausäure zu konservieren. Die Frage, ob Blausäure erfolgreich zur Bekämpfung pflanzlicher Obstschädlinge verwandt werden kann, und ob die Früchte bei der Behandlung mit Blausäure von dieser nichts aufnehmen und so

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1902, S. 210. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung 1902, S. 1077. — [3]) Österr. Chem.-Ztg. 1902, S. 488. — [4]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1902, S. 488. — [5]) Ibid. 1902, S. 270. — [6]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- und Genußmitteln 1902, S. 401.

Veranlassung zur Schädigung der menschlichen Gesundheit zu geben vermögen, ist Gegenstand einer Arbeit von H. Schmidt[1]) über die Einwirkung gasförmiger Blausäure auf frische Früchte. Die Versuche über die Konservierung der Früchte haben ergeben, daß Schimmelsporen nur durch Blausäure in konzentrierter Form vernichtet werden, in einer Blausäureatmosphäre, wie sie, ohne den Früchten zu schaden, allein angewendet werden kann, sich aber halten. So gingen Schimmelkulturen in einer Luft, die 0,3 Proz. Blausäure enthielt, nicht zu Grunde.

Untersucht wurden Pfirsiche, Pflaumen, Birnen, Äpfel und Zitronen, bei denen Verfasser vor der Einwirkung keine Blausäure im Fruchtfleische nachweisen konnte. Alle diese Früchte hatten nach 10 bis 30 Minuten Einwirkungsdauer der Blausäure 0,01 bis 0,3 Proz. Blausäure aufgenommen, wobei ihre Farbe und Konsistenz unvorteilhaft verändert war. Beim Abdestillieren ging die aufgenommene Blausäure nur langsam und auch nur zum Teil über, erst nach dem Alkalischmachen und Wiederansäuern des Destillationsrückstandes gehen neue Mengen Blausäure über, woraus geschlossen wird, daß sich ein Teil der Blausäure an den in den Früchten vorhandenen Invertzucker unter Bildung von Cyanhydrinen anlagert. Der Verfasser schließt aus seinen Untersuchungen, daß dem australischen Verfahren keine Bedeutung beizumessen ist hinsichtlich der Konservierung der Früchte, daß es aber auch nicht unbedenklich ist, weil einige Früchte, z. B. Pfirsiche, selbst in verdünnter Blausäureatmosphäre Blausäure aufzunehmen vermögen.

Den Nachweis von Kirschsaft in anderen Fruchtsäften, insbesondere in Himbeersaft, sowie von Kirschwein im Rotwein führt K. Windisch[2]) durch den Nachweis von Blausäure, da nach ihm das Fruchtfleisch der Kirschen Blausäure bezw. Amygdalin enthält. Jedoch ist ein negatives Ergebnis bei der Prüfung eines Himbeersaftes auf Blausäure noch kein Beweis für die Abwesenheit von Kirschsaft, weil es Kirschsirupe geben kann, welche keine Spur Blausäure enthalten, nämlich dann, wenn die Säfte durch längeres Einkochen mit Zucker hergestellt sind. Im allgemeinen gelingt es aber, 3 bis 5 Proz. Kirschsaft mit Hilfe der Blausäurereaktion im Himbeersafte nachzuweisen, ebenso Kirschwein in Wein. Die Ausführung der Reaktion ist sehr einfach. Man destilliert von 20 bis 30 ccm Fruchtsaft unter Kühler 2 ccm ab, versetzt das Destillat mit einem Tropfen Guajaktinktur und einem Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung. Eine Blau-

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 18, 490. — [2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, S. 817.

färbung zeigt Blausäure an. Ist die Reaktion undeutlich, so setzt man etwas Chloroform hinzu und schüttelt, dieses nimmt den blauen Farbstoff auf.

Wein.

Die Annahme, daß sich größere Mengen von Milchsäure nur in verdorbenen, milchsäurestichigen Weinen vorfinde, ist nach Rud. Kunz[1]) eine irrige. Nach ihm ist die inaktive Gärungsmilchsäure ein normaler Bestandteil des Weines, und zwar ist sie in Mengen vorhanden, die oft weit über diejenigen sämtlicher übrigen Säuren hinausgehen. In 22 von ihm untersuchten Landweinen schwankte der Milchsäuregehalt von 0,1185 bis 0,734.

Nach Fereira da Silva[2]) ist zum Nachweis von Salicylsäure im Wein die Deutsche Reichsmethode die empfindlichste (1:200000), das Weigert-Röslerverfahren ist nur bei 1:100000 brauchbar.

Nach A. Partheil[3]) ist bei den bisherigen Methoden zur Bestimmung der Milchsäure im Wein nicht die Flüchtigkeit dieser Säure mit den Wasserdämpfen berücksichtigt. Nach ihm ist die Flüchtigkeit der Milchsäure mit den Wasserdämpfen so groß, daß die Milchsäure einen integrierenden Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weines ausmacht. Aus dem Destillate der flüchtigen Säuren von 10 Liter Rheinwein konnte Partheil 16 g Baryumlaktat gewinnen. Demnach bestehen die flüchtigen Säuren des Weines aus Essigsäure und aus Milchsäure, zu deren Trennung die von Mach und Portela angegebene Destillationsmethode benutzt werden kann. Die Flüchtigkeit der Milchsäure und deren normales Vorkommen im Wein ist aber nicht nur von Einfluß auf die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein, das Vorkommen von Milchsäure im Wein muß auch bei Berechnung der freien und nicht flüchtigen Säuren berücksichtigt werden und ist auch von Einfluß auf die Bestimmung der Ester, auf die Bestimmung der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w., sowie auf diejenige des Fuselöls.

Die Frage, ob Salpetersäure in normale Weine oder Moste auf natürlichem Wege, durch Regen oder aus dem Boden gelangen könne, ist nach L. Rösler[4]) zu verneinen. Bei zwei Versuchen, in denen Trauben auf übermäßig salpeterhaltigem Boden gezüchtet waren, enthielten die Weine zwar Salpetersäure, waren aber im Geruch und im Geschmack anormal.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- und Genußmitteln 1901, S. 625. — [2]) Rev. intern. falsif. 1901, S. 68. — [3]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- und Genußmitteln 1902, S. 1053. — [4]) Rev. intern. falsif. 1902, S. 29.

Holzmann[1]) fand, daß fast alle Süßweine, aber auch viele gewöhnliche Weine eine Fluorreaktion geben. F. Schaffer[2]) fand in 28 Weinen zwischen 0,008 und 0,05 g Borsäure $[B(OH)_3]$ im Liter, welche Mengen auf einen Zusatz von Borsäure zu den Weinen nicht schließen lassen. Übrigens muß der Zusatz von Borsäure mindestens 1 g pro Liter betragen, wenn er konservierend wirken soll.

Über die Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik für 1899 berichtet G. Sonntag[3]). Danach wurden die Mindestwerte für den Gesamtgehalt an Extraktstoffen in keinem Falle, für den nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibenden Extraktrest in 11 Fällen, für den nach Abzug der freien Säuren verbleibenden Extraktrest in 8, für den Gehalt an Mineralstoffen in 3 Fällen unterschritten. Der Gesamtgehalt an Extraktstoffen sinkt nur bis auf 1,790 g in 100 ccm Wein herab bei einem Wein aus dem Breisgau. Der geringste Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren beträgt 0,91 g in 100 ccm bei einem Wein aus dem Elsaß. Der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt ist am geringsten bei einem Elsässer Wein mit 0,871 g in 100 ccm. Von allen untersuchten Weinen besaßen nur drei unterfränkische Weine einen geringeren Gehalt an Mineralstoffen als 0,13 g in 100 ccm, der niedrigste Wert war 0,122.

Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker[4]) faßte die nachstehenden Beschlüsse über

Kognak.

1. Kognak ist ein mit Hilfe von Weindestillat hergestellter Trinkbranntwein. 2. Kognak, welcher unter einer Bezeichnung in den Verkehr gebracht wird, die den Anschein erwecken muß, daß es sich um ein reines Weindestillat handelt, darf seinen Alkoholgehalt nur dem Destillat aus Wein oder Tresterwein verdanken. 3. Kognak muß wenigstens 38 Vol.-Proz. Alkohol und darf nicht mehr als 2 g Zucker, als Invertzucker bestimmt, und nicht mehr als 1,5 g zuckerfreies Extrakt in 100 ccm enthalten. Der Zusatz von Glycerin zum Kognak ist nicht gestattet. Als Farbstoff ist zulässig, was durch die natürliche Faßlagerung und durch Zusatz von gebranntem Zucker in den Kognak gelangt. 4. Ein Kognak, der unter dem Namen „Medizinalkognak“ in den Handel gebracht wird, hat den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches zu entsprechen. 5. Als französischer Kognak oder unter diesem Begriff

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, S. 492. — [2]) Ibid. 1902, S. 478. — [3]) Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes 1901, S. 354. — [4]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1901, S. 393.

entsprechenden Bezeichnungen ist in Deutschland nur ein aus Frankreich importierter und im Originalzustande belassener oder lediglich mit Wasser verdünnter Kognak zu verstehen.

Konservierungsmittel.

Nachdem für eine Anzahl von Nahrungsmitteln und Genußmitteln die Verwendung von bestimmten Konservierungsmitteln in Deutschland verboten, in andern Ländern auf ein gewisses Maß beschränkt worden ist, haben alle Methoden zum einfachen Nachweis bezw. zur quantitativen Bestimmung solcher ein erhöhtes Interesse. Besondere Bedeutung besitzt die zu den verbotenen Konservierungsmitteln gehörende Borsäure.

A. Hedebrand[1]) empfiehlt ein kolorimetrisches Verfahren mittels reinem Kurkumin, wobei Bedingung ist, daß man in sehr sauren, alkoholischen Lösungen arbeitet. Die aus den Nahrungsmitteln erhaltenen Borsäurelösungen werden mit Soda schwach alkalisch gemacht, zur Trockne verdampft, stark geglüht und mit 5 ccm schwach angesäuertem Wasser behandelt. Zu der Lösung im Reagensglase werden 15 ccm Alkohol und 15 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,9) hinzugefügt und zu der Mischung genau 0,2 ccm 0,1 proz. Kurkuminlösung gesetzt. Nach dem Umschütteln und einhalbstündigen Stehenlassen vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer Farbenskala, die man sich in derselben Weise unter Verwendung bestimmter Mengen einer 0,1 proz. Borsäurelösung hergestellt hat. Um die Vergleichsproben für die Borsäurebestimmung nicht jederzeit frisch herstellen müssen, schlägt F. Schaffer[2]) vor, genau eingestellte Farbstofflösungen aus Methylorange zu verwenden. Durch Zusatz von Salzsäure kann den Lösungen dieses Farbstoffes genau die gewünschte bräunlichrote bis rosarote Nuance erteilt werden. Solche Lösungen lassen sich im Dunkeln mehrere Wochen lang unverändert aufbewahren.

A. Partheil und J. Rose[3]) beschrieben eine Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Borsäure, welche auf der Perforation der mit Salzsäure stark angesäuerten Borsäurelösung in einem besonders für diesen Zweck konstruierten Perforationsapparat mit Äther beruht. Das Verfahren hat bei Milch, Fleisch und Margarine außerordentlich zuverlässige Werte geliefert. Sie hat gegenüber den maßanalytischen und kolorimetrischen Verfahren den großen Vorzug, daß die isolierte Borsäure bei Streitfällen vorgezeigt und eventuell auf Reinheit geprüft werden kann.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 1902, S. 55. — [2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, S. 479. — [3]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 1902, S. 1049.

Wasser.

Systematische Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Bleies durch das Wasser hat Stanislaus Ruzika[1]) angestellt. Derselbe kam zu folgenden Schlüssen:

I. Einfache Lösungen anorganischer Salze in destilliertem Wasser.

1. Der Einfluß der im Wasser gelösten Salze auf die Größe des Bleiangriffes ist von der Basis des Salzes soviel wie unabhängig.
2. Der Einfluß der im Wasser gelösten Salze auf die Größe des Bleiangriffes wird durch die Säure des Salzes bedingt, und zwar wird der Bleiangriff durch salpetersaure Salze vergrößert oder wenigstens nicht behindert; durch die Chloride, Sulfate und Karbonate wird die Größe des Bleiangriffes vermindert, und zwar in der angegebenen Reihenfolge in steigendem Maße.

II. Kombinierte Salzlösungen. Das Karbonat, zur Lösung des Sulfats, Chlorids, Nitrats zugesetzt, hatte immer eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge; das Sulfat, zur Lösung des Chlorids, Nitrats gesetzt, hatte eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge, zum Karbonat zugefügt, hatte es keine Veränderung herbeigeführt. Das Chlorid, zur Lösung des Sulfats und Nitrats hinzugefügt, hatte eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge; zur Karbonatlösung hinzugefügt, rief es in drei Versuchen eine Erhöhung des Bleiangriffes hervor, in einem vierten Versuch, bei welchem das Karbonat bedeutend überwog, zeigte es keinen Einfluß. Das Nitrat, zur Lösung des Karbonats, Sulfats und Chlorids gesetzt, bewirkte immer eine Erhöhung des Bleiangriffes.

III. Kommt Blei mit immer neuen Portionen einer Karbonatlösung in Berührung, so sinkt die Menge des an die Flüssigkeit abgegebenen Metalles.

IV. Bei steter Erneuerung der selbst unter freiem Luftzutritt stehenden und Nitrate enthaltenden Lösung sinkt die Menge des an dieselbe abgegebenen Metalls bis auf sehr geringe Werte, wenn eine genügende Menge von Karbonaten zugegen ist; sobald diese aber sinkt, steigt die Menge des in die Flüssigkeit übergehenden Metalls sehr schnell.

---

[1]) Arch. f. Hygiene 1902, S. 23.

V. Freie, in der Lösung vorhandene Kohlensäure bewirkt, der allgemein verbreiteten Anschauung entgegen, eine meist sogar recht bedeutende Verminderung des Bleiangriffes, und zwar auch dann, wenn sie im Überschusse vorhanden ist.

VI. Durch die Anwesenheit organischer Substanzen wird der Bleiangriff nicht allgemein erhöht.

VII. Als das mächtigste Mittel zur Hemmung des Bleiangriffes erschienen die Karbonate und die Kohlensäure.

Die bekannte Tatsache, daß bei Luftzutritt der Bleiangriff unter allen Umständen stark erhöht wird, bestätigen die angestellten Versuche.

Gesetzliche Bestimmungen.

Im Sinne des deutschen Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 sind Süßstoffe alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohrzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen. Zur Herstellung und Einfuhr von Süßstoff ist die Ermächtigung des Bundesrates erforderlich, der auch den Betrieb zu überwachen und den Verkaufspreis festzustellen berechtigt ist. Die Abgabe von Süßstoff im Inlande ist nur an Apotheken gestattet und an solche Personen, welche die amtliche Erlaubnis zum Bezuge von Süßstoff besitzen. Die Erlaubnisbedingungen sind genau festgestellt, so ist die Erlaubnis zu erteilen für den Verbrauch der Süßstoffe zu wissenschaftlichen Zwecken, ferner an Leiter von Kranken-, Kur- und Pflegeanstalten, Inhaber von Gast- und Speisewirtschaften in Kurorten, deren Besuchern der Genuß mit Zucker versüßter Lebensmittel ärztlicherseits untersagt ist u. s. w. Auch die Abgabe von Süßstoff in Apotheken regelt sich durch bundesrätliche Bestimmungen.

Das Gesetz tritt am 1. April 1903 in Kraft.

Agrikulturchemie.

Von

A. Morgen u. W. Zielstorff.

Biographisches.

In das Berichtsjahr fällt das Jubiläum eines Ereignisses, das für die landwirtschaftlichen Versuchsstationen und deren Entwickelung von außerordentlicher Bedeutung ist. Am 20. September beging die Königlich Sächsische Landwirtschaftliche Versuchsstation in Möckern bei Leipzig die Feier ihres 50 jährigen Bestehens. Sie war die erste derartige Anstalt in Deutschland, die erste überhaupt, welche den Naturwissenschaften und insbesondere der Chemie Gelegenheit gab, sich voll und ganz in den Dienst der Landwirtschaft zu stellen. Bereits Albrecht Thaer schwebte der Gedanke vor, Versuchsstationen zu gründen; des weitern waren es speziell die Schriften und Erfolge Liebigs, welche eine Bewegung in diesem Sinne unter den sächsischen Landwirten hervorriefen. Den eifrigen Bemühungen Reunings, Stöckhardts und Petzolds war es zuzuschreiben, daß zunächst 1847 an der Forstakademie in Tharandt eine Professur für Agrikulturchemie errichtet wurde, mit der Dr. Stöckhardt betraut wurde; für die Errichtung einer Versuchsstation erwies sich Tharandt als nicht geeignet. Die Versuchsstation Möckern wurde auf dem Gute der Leipziger ökonomischen Sozietät und den angrenzenden Grundstücken des Dr. Crusius gegründet. Als Leiter derselben für die chemisch-wissenschaftlichen Arbeiten wurde Dr. E. Wolff im Jahre 1851 berufen, dem für die Ausführung der praktischen Tätigkeit der Landwirt und bisherige Administrator des Sozietätsgutes, Joh. Gottl. Bär, zur Seite stand; etwa anderthalb Jahr später, am 28. Dezember 1852, erfolgte durch Festsetzung der Satzungen die endgültige Konstituierung der Versuchsstation, 1854 folgte Wolff einem Ruf an die Akademie in Hohenheim; als weitere Leiter der Versuchsstation Möckern sind zu nennen: Ritthausen (1854 bis 1856), Knop

(1856 bis 1866), G. Kühn (1867 bis 1892); nach einer interimistischen Verwaltung durch Böttcher wurde Kellner berufen, der seit 15. Februar 1893 diese Stellung innehat. Während in den ersten Jahren die Arbeiten der Station sich auf die verschiedensten Gebiete erstreckten, wurde das Hauptgewicht der wissenschaftlichen Tätigkeit später unter Kühn und Kellner auf tierphysiologische Arbeiten gelegt; über dieselben ist ja bereits des öfteren an dieser Stelle eingehend berichtet.

Da die alten Räume der Station sich im Laufe der Zeit als zu klein erwiesen, wurde 1879 ein Neubau begonnen, der 1880 bezogen werden konnte; das weitere Anwachsen der Station hat später noch verschiedene bauliche Veränderungen mit sich gebracht; die Station nahm mit in den Rahmen ihrer Tätigkeit die Kontrolle der Dünge- und Futtermittel auf, dieser folgte später eine Abteilung für Bodenkunde und Vegetationsversuche. Es ist hier nicht der Ort, auf die Tätigkeit dieser Station näher einzugehen, es sei deswegen auf die „Festschrift zum 50 jährigen Jubiläum der landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern“ [1]) als einer recht interessanten Lektüre verwiesen.

Wiederum hat auch der Tod unter den Fachgenossen empfindliche Lücken hervorgerufen:

Am 23. Dezember 1901 schied zu Harpenden, St. Albans, der Agrikulturchemiker Sir J. Henry Gilbert, 84 Jahre alt, aus dem Leben, weltbekannt durch seine Jahrzehnte hindurch in Rothamsted fortgesetzten wichtigen Düngungsversuche, sowie durch Arbeiten über Bodenkunde, Düngewirkung, Chlorophyll u. s. w.

Einem Schlaganfall erlag am 24. April im Alter von 42 Jahren Dr. Johannes Frentzel, Dozent für Chemie an der Landwirtschaftlichen (und an der Technischen) Hochschule in Berlin. Die Arbeiten des Verstorbenen, vielfach in Gemeinschaft mit Zuntz ausgeführt, bewegen sich hauptsächlich auf dem Gebiete der Tierphysiologie.

Am 26. August ist zu Gembloux Professor Dr. A. Petermann [2]), Leiter dieser Versuchsstation wie überhaupt Begründer des belgischen Versuchswesens, einem langjährigen Herzleiden erlegen. Geboren den 14. Juli 1845 in Dresden, war er nach beendetem Studium anfangs in Pommritz, später in Weende tätig, von dort ging er zu Grandeau nach Nancy und folgte später einem Rufe, in Belgien landwirtschaftliche Versuchsstationen zu gründen und zu leiten. Diese Aufgabe hat er auch mit Geschick durchgeführt; die neugegründeten Anstalten machten sich bald unentbehrlich, und

[1]) Im Verlage von Paul Parey, Berlin. — [2]) Landw. Versuchststationen 1902, 57, 477 ff.

die belgische Organisation diente als Vorbild für manche Staaten. Neben anderen sind seine hauptsächlichsten Arbeiten niedergelegt in den „Recherches de Chimie et de Physiologie appliquées à l'agriculture".

In Turin starb am 23. Oktober Alfonso Cossa, Direktor der Ingenieurschule in Turin und Dozent an der dortigen Universität. Geboren in Mailand am 3. November 1833, vollendete Cossa in Pavia seine Studien als Arzt und ging erst später zur Chemie über. In Pavia war er zuerst Assistent für Botanik und Pharmakognosie, dann für Chemie, später bis 1866 Lehrer der Chemie an der dortigen Realschule, Direktor des Gewerbeinstituts in Udine bis 1871, dann in Turin Direktor an der agrikulturchemischen Station, seit 1881 Professor und später Direktor der Ingenieurschule. Seine zahlreichen Arbeiten beziehen sich neben anderen auf Pflanzenphysiologie und Agrikulturchemie.

Am 15. November 1902, im 60. Lebensjahre, starb Dr. Georg Thoms, Professor der Agrikulturchemie an der polytechnischen Hochschule in Riga; er hat sich insbesondere durch Begründung einer landwirtschaftlichen Versuchsstation, Bodenuntersuchungen u. s. w., auch als Lehrer daselbst verdient gemacht.

Atmosphäre und Wasser.

Temperaturbeobachtungen im Moorboden sind auf dem Versuchsfelde bei Flahult in den Jahren 1897/99 von v. Feilitzen [1]) gemacht worden. Aus denselben ist zu entnehmen, daß der Moorboden, sei es Hoch- oder Niederungsmoor, durch die Besandung bedeutend wärmer wird, wodurch die Frostgefahr herabgesetzt wird, der Boden früher bestellt werden und die Vegetation sich rascher entwickeln kann.

Zehn Jahre, von 1891 bis 1900, hat Rimpau [2]) in Schlanstedt Beobachtungen angestellt, um einige bestimmte Regeln aufstellen zu können für die Wirkung des Wetters auf die Zuckerrübenernten: Erstere erstrecken sich auf Angaben über Bestellung, Entwickelung, Ernte und Qualität der Zuckerrüben, Niederschläge, Temperatur und Sonnenschein; trotz der aufgewandten Mühe sind die Resultate nur bescheidener Natur: Ein Vergleich dieser zehn Jahre zeigt deutlich, daß die Rübenernte, besonders quantitativ, sehr von der Ausgiebigkeit und guten Verteilung der Niederschläge abhängt, ebenso ist auch ein regelmäßiger Einfluß der beobachteten Temperaturen auf die Rübenernten nicht zu verkennen. Mit Ausnahme einiger Beobachtungen, besonders im Jahre 1894, hat bei ge-

---

[1]) Mitt. des Vereins z. Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche 1902, Nr. 8. — [2]) Landw. Jahrbücher 1902, S. 471 ff.

nügender Feuchtigkeit die Sonnenscheindauer während der ganzen Vegetationszeit einen großen Einfluß auf das Erntequantum ausgeübt, wie auch die Ausgiebigkeit des Sonnenscheins im August und September eine gute Qualität der Rüben verbürgt. Verfasser hofft dennoch, daß man sehr wohl zu gewissen Regeln über die Wirkung des Wetters auf die Rübenernten gelangen könne, und zwar durch Untersuchungen in der von ihm angeführten Art. Diese müssen auf Grund von vielen Wetterbeobachtungen in den verschiedensten Gegenden Deutschlands ausgeführt, von einer gemeinsamen Zentrale geordnet, gesichtet und veröffentlicht werden.

„Über eine neue Methode der Ackerdrainage bei leichterer Bodenbeschaffenheit“ ist das Thema eines Vortrages, den J. Kühn[1]) gelegentlich der 16. Wanderversammlung der Deutschen Landwirtschaftlichen Gesellschaft in Halle gehalten hat: Unter eingehender Berücksichtigung sowohl der technischen wie pekuniären Seite sind die Vorteile dieser Methode, wie sie auf dem dem Vortragenden gehörendem Gute Lindchen bei Petershain zur Anwendung gekommen ist, kurz folgende: Damit im Winter kein Ausfrieren der Saaten stattfindet, kann das überschüssige Wasser abgeleitet werden; um die Aussaat der Frühjahrsfrüchte zur rechten Zeit ausführen zu können, kann im Frühjahr nach dem Auftauen das Übermaß von Wasser beseitigt werden; während der Vegetationsperiode läßt sich dasselbe in angemessener Weise zurückhalten und zur vollkommenen Ausnutzung bringen; damit sind für den Haushalt der Wasserwirtschaft in unseren Ackerbaubetrieben Verhältnisse geschaffen, die als recht gute zu bezeichnen sind.

Boden.

„Untersuchungen über die Feuchtigkeitsverhältnisse eines Lehmbodens unter verschiedenen Früchten“ sind von Seelhorst[2]) ausgeführt worden; damit ist ein Thema behandelt und bearbeitet worden, das für die Praxis von außerordentlicher Bedeutung ist; die Resultate sind folgende:

1. Der Roggen erschöpft das Land in Bezug auf die Feuchtigkeit in ungleich geringerem Grade als Weizen. Das ist von der größten Bedeutung für eine folgende Gründüngungspflanze. Nach dem später das Feld räumenden Weizen wird diese mithin nicht nur später in den Boden kommen, sondern auch einen viel trockeneren und deshalb ungünstigeren Standort finden.

2. Der Klee erschöpft das Land aufs äußerste an Wasser. In trockenen Jahren wird die ihm etwa folgende Winterung — ab-

[1]) Berichte des Landw. Instituts Halle 1902, Heft 16. — [2]) Journ. f. Landwirtschaft 1902, 50, 151 ff.

gesehen von dem durch die Kleestoppel leicht etwas sperrigen Boden — deshalb einen recht ungünstigen Stand haben und sich schlecht und langsam entwickeln.

3. Die Kartoffel — mittelspäte — läßt das Land relativ feucht zurück. Sie wird mithin eine gute Vorfrucht für die folgende Winterung sein, vorausgesetzt, daß dieser genügend Nährstoffe auf dem durch die Kartoffel meist stark an diesen erschöpften Lande zur Verfügung stehen.

4. Erbsen sind infolge der geringen Wassererschöpfung des Bodens eine gute Vorfrucht für die Winterung.

5. Hafer gilt als besonders schlechte Vorfrucht für die Winterung. Wir werden dies nach dem Ergebnis der Untersuchung nicht so sehr der starken Nährstofferschöpfung, als vielmehr der sehr starken Wassererschöpfung des Bodens durch den Hafer zuschreiben.

6. Vom Gesichtspunkte des Wasserhaushaltes aus will es geratener erscheinen, Weizen nach Roggen, als umgekehrt Roggen nach Weizen zu bauen, wenn diese beiden Winterfrüchte überhaupt nacheinander angebaut werden sollen. Für entsprechende Düngung des anspruchsvolleren Weizens muß natürlich gesorgt werden.

Von demselben Verfasser [1]) liegen noch weitere Untersuchungen vor über den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die Wirksamkeit der Knochenmehl-Phosphorsäure im Vergleich mit Thomasmehl- (und Kainit) und Superphosphat-Phosphorsäure. Während der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens keinen Einfluß auf das Maß der Wirksamkeit ersterer ausübt, werden die beiden letzteren sehr wohl durch die Größe des Wassergehaltes des Bodens beeinflußt.

Von v. Feilitzen [2]) liegen Versuchsergebnisse betreffend Torf als Meliorationsmittel vor; dieselben bestätigen die in der Praxis gemachten Erfahrungen, daß eine Zufuhr von Torf auf mineralischen Bodenarten einen sehr günstigen Einfluß auf die Ertragsfähigkeit der Böden ausübt, und daß dabei die physikalische Verbesserung durch die Erhöhung des Humusgehaltes von Wichtigkeit ist. Außerdem kann auch auf Hochmoorböden ein gut zersetzter Torf mit Vorteil als Meliorationsmittel Verwendung finden.

Die Tatsache, daß durch Bodenbakterien bedeutende Mengen Stickstoff gebunden und den Kulturpflanzen zugänglich gemacht werden können, hat naturgemäß in den beteiligten Kreisen großes Aufsehen erregt, und es ist ein anzustrebendes Ziel, durch geeignete Maßregeln den Stickstoff mehr als bisher den angebauten Pflanzen zugänglich zu machen. Nach Untersuchungen von Ger-

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1902, 50, 165 ff. — [2]) Mitt. d. Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche 1902, Nr. 13.

lach[1]) und Vogel wirken gewisse Körper, wie Traubenzucker und Glycerin, Stroh u. s. w. günstig auf die Stickstoffbindung, wenn man sie Reinkulturen von Azotobacter chroococcum zusetzt. Im Boden ist es jedoch noch nicht möglich gewesen, diese günstige Wirkung zu erzielen. Eine Erklärung hierfür läßt sich zur Zeit mit voller Sicherheit nicht geben, es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die erwähnten Substanzen auch denjenigen Bodenbakterien als Nährstoff dienen, welche lösliche stickstoffhaltige Verbindungen (Salpeter) im Boden entweder unter Bildung von freiem Stickstoff zersetzen oder in eiweißartige Substanzen überführen und so den Pflanzen entziehen. Von großer Bedeutung scheint für die Entfaltung der vollen Tätigkeit von Azotobacter der ungehinderte Zutritt von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft zu sein, zum wenigsten spricht ein in dieser Richtung angestellter Versuch hierfür. Auch Krüger und Schneidewind haben ähnliche Beobachtungen gemacht. Bei den praktischen Landwirten ist der günstige Einfluß der Bodenlockerung sehr wohl bekannt, und die neueren Erfahrungen machen es wahrscheinlich, daß die Tätigkeit der stickstoffbindenden Bakterien hierdurch wesentlich beeinflußt wird.

Düngung.

Kalk. Kalk, Magnesia und Mergel sind Gegenstand mehrfacher Bearbeitung gewesen; so hat auf Veranlassung des preußischen Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten Gerlach[2]) es unternommen, durch Versuche festzustellen, ob die bei der Darstellung von Acetylengas aus Calciumcarbid gewonnenen Kalkmassen in der Landwirtschaft Verwendung finden können. Das von der Eisenbahndirektion Posen gelieferte Material enthielt:

1. 40,69 Proz. Kalkhydrat sowie 7,33 Proz. kohlensauren Kalk. Stickstoff, Phosphorsäure und Kali sind nur in Spuren oder gar nicht vorhanden.

2. Besondere dem Pflanzenwuchs schädliche Bestandteile enthalten die Calciumcarbidrückstände nicht.

3. Sie wirken ähnlich dem Ätzkalk (Stückkalk) und können an Stelle desselben und unter Anwendung gleicher Kalkmengen in der Landwirtschaft benutzt werden.

4. Frische und stärkere Düngungen mit Calciumcarbidrückständen wirken, ebenso wie solche mit Ätzkalk, schädlich auf die Entwicklung mancher Pflanzen, besonders der Zuckerrüben, Möhren und einiger Leguminosen ein. Dagegen scheinen Roggen und

---

[1]) Zentralbl. f. Bakteriologie 1902, Bd. 9. — [2]) Fühling, Landw. Zeitung 1902, Heft 3, S. 81 ff.

Gerste, sowie höchstwahrscheinlich auch Weizen, Hafer, Kartoffeln, Senf und Buchweizen gegen dieselben unempfindlich zu sein.

5. Es empfiehlt sich demnach, die Calciumcarbidrückstände ebenso wie auch den Ätzkalk nicht erst kurz vor dem Drillen der erstgenannten Pflanzen, sondern einige Monate früher auszustreuen und unterzubringen, oder dieselben nur zu den letzterwähnten Pflanzen anzuwenden.

Um die Wirkung der Kalkerde und Magnesia in gebrannten Kalken und in Mergeln zu prüfen, hat Ulbricht[1]) Vegetationsversuche in Töpfen ausgeführt. Die Versuche bilden eine Fortsetzung früherer bereits in dieser Richtung angestellter Arbeiten. Dieselben hatten ergeben, daß die Frühjahrsanwendung von Kalk und Mergel als eine nicht zweckmäßige zu bezeichnen war. Mit Rücksicht hierauf erfolgte die Kalk- und Mergeldüngung bei den späteren Versuchen im Jahre 1896 wesentlich früher, bereits im Februar; die Menge des in den Düngemitteln enthaltenen Kalkwertes wird mit CaO–W bezeichnet. Die Versuche dieses Jahres zeigten, daß 250 kg CaO–W als Mergel im Vergleich mit 250 kg CaO sowie 10 bis 40 kg MgO erheblich weniger Stroh und Körner (hier macht nur der Wiesenkalk von Griesel eine Ausnahme) gebracht, dagegen ein merklich höheres Korngewicht und Körnerverhältnis ergeben haben, und daß die Bestockung nach schwacher Mergelung weit hinter der nach ebensolcher Kalk-Magnesitdüngung zurückgeblieben ist. Eine weitere Reihe von Versuchen erstreckt sich über die Jahre 1897/99. Als Versuchspflanze diente Gerste. Bei diesen wurde ermittelt der Einfluß der Kalkung und Mergelung im Vergleich mit „ohne CaO und MgO“, der Einfluß der Stärke der Kalkung und Mergelung, der Einfluß der MgO-Beigabe, die Wirkung der Mergelung gegenüber der der Weißkalkdüngung und der Kalk-Magnesitdüngung und endlich auch teilweise der Einfluß des Jahrganges; wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Auch Loew[2]) hat die Abhängigkeit des Maximalertrages für einzelne Pflanzen von einem bestimmten quantitativen Verhältnis zwischen Kalk und Magnesia im Boden ermittelt. Nach ihm gibt es nur ein ganz bestimmtes quantitatives Verhältnis zwischen diesen beiden Basen, das einen Maximalertrag zuläßt, er nennt dies spezifische Verhältnis CaO:MgO einer Pflanzenart den Kalkfaktor derselben. Die Versuche erstrecken sich auf Weizen, Kohl, Buchweizen, Hafer, Sojabohnen und Zwiebel. Der Kalkfaktor war meistens 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, und es zeigte sich deutlich, daß die Pflanzenentwicklung sehr bedeutend von dem quantitativen Ver-

---

[1]) Landw. Versuchsstationen 1902, **57**, 103 ff. — [2]) Landw. Jahrbücher 1902, **31**, 561 ff.

hältnis zwischen Kalk und Magnesia beeinflußt wird, welches die Wurzeln vorfinden. Des weitern ergibt sich hieraus, daß selbst unter günstigster Gestaltung der anderen Pflanzennährstoffe und Wachstumsfaktoren keine Maximalerträge zu erwarten sind, sobald ein Boden mehr Magnesia als Kalk enthält. Es ist also erforderlich, nicht nur über die Kalk-, sondern auch über die Magnesiavorräte im Boden orientiert zu sein, um dementsprechend auch für eine Zufuhr dieses Pflanzennährstoffs Sorge zu tragen. In Übereinstimmung mit Ulbricht erachtet es Verfasser für zweckmäßig, nur den Teil des Bodens zur Untersuchung heranzuziehen, der eine Korngröße von 0,3 mm und darunter hat, da nur die feineren Teile den Wurzeln ganz, die gröberen hingegen nur an der Oberfläche zugänglich sind.

Da die Ansichten über die Beziehungen zwischen „Serradella und Kalk“ noch widersprechende sind, hat B. Schulze[1]) Gelegenheit genommen, diese Frage näher durch Vegetationsversuche zu prüfen, und kommt zu folgenden Resultaten:

1. Die Serradella ist keine kalkholde, sondern eine kalkfeindliche Leguminose. Schon bei einem Kalkgehalt von 0,25 Proz. greift eine wesentlich schwächere Entwicklung Platz, wenn es an reichlicher Feuchtigkeit im Boden mangelt.

2. Ein höherer Kalkgehalt des Bodens ist nur dann der Serradella weniger schädlich, wenn ein reichlicher Feuchtigkeitsgehalt im Boden gesichert ist.

3. Die Serradella ist daher eine sichere Kulturpflanze nur auf kalkarmem, sonst aber tragfähigem Boden und auf solchen leistungsfähigen Kulturböden, die ihrer Natur nach einen reichlichen Feuchtigkeitsvorrat besitzen, z. B. Moorkulturböden.

Kali. Zu der bereits viel umstrittenen Frage, ob und wie weit das Natron das Kali ersetzen kann, hat Doll[2]) einen weiteren Beitrag geliefert, und zwar unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Frage, ob die Chloride oder Sulfate günstiger wirken. Die Chloride sowohl des Kaliums wie Natriums sind den Sulfaten überlegen gewesen, die bessere Wirkung des KCl ist auf seine größere Diffundierbarkeit zurückzuführen, während anderseits das NaCl lösend auf das Bodenkali wirkt und dieses der Pflanze zugänglich macht. Natrongaben haben gegen Kali um ein geringes schlechter gewirkt, eine Mischung beider hat Höchsterträge erzielt; des weiteren hat sich ergeben, daß mit der größeren Ernte gleichzeitig eine Aufspeicherung der Salze in der Pflanze Hand in Hand geht und Natron teilweise kalisparend wirkt.

---

[1]) Deutsche landw. Presse 1902, Nr. 102. — [2]) Landw. Versuchsstationen 1902 57, 471 ff.

Phosphorsäure. In neuerer Zeit sind von interessierter Seite Versuche gemacht, Rohphosphate, die aus Frankreich stammen und als Agrikulturphosphat I und II, ungewaschenes Hochmoorphosphat und als französisches Phosphat bezeichnet sind, in den Handel zu bringen. Mit Rücksicht hierauf hat Tacke[1]) sich veranlaßt gesehen, „Versuche über die Wirkung verschiedener Rohphosphate auf Hochmoorböden und anderen Bodenarten“ anzustellen. Für Hochmoorboden kommt er zu folgenden Resultaten: „Wenn die geprüften Phosphate mindestens ebenso billig wie Algierphosphat geliefert werden können unter Garantie der Identität und für den Gehalt an Phosphorsäure und Feinmehl, so sind sie als wertvolles Düngemittel für Hochmoorböden und als Ersatz des Thomasmehls für denselben zu begrüßen“. Weniger günstig sind die Erfahrungen, welche mit diesen Phosphaten auf nicht sauren Bodenarten, insbesondere Niederungsmooren und rationell behandelten mineralischen Böden gemacht sind, diese stehen teilweise in Widerspruch mit den günstigen Versuchsergebnissen anderer Forscher, wie Remy, Dafert und Raitmayr; Tacke ist jedoch nicht in der Lage, diese Versuche als einwandfrei gelten zu lassen, und kann daher denselben keine entscheidende Beweiskraft zuerkennen, hat doch auch bereits v. Lorenz Gelegenheit genommen, einige dieser Versuche einer scharfen Kritik zu unterwerfen. Mit Rücksicht hierauf ist dem Landwirt dringend zu raten, von einer Verwendung von Algierphosphat, Agrikulturphosphat und ähnlichen phosphorsäurehaltigen Düngemitteln auf nicht sauren Bodenarten abzusehen, solange die behauptete Gleichwertigkeit der in Rede stehenden Rohphosphate mit Thomasmehl auch für nicht ausgesprochen saure Bodenarten nicht besser als durch die vorliegenden Versuche begründet wird.

Für die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure kommen, wie Kellner[2]) und Böttcher ermittelt haben, der Hauptsache nach zwei Faktoren in Betracht, einmal der Kalkgehalt des Bodens und zweitens die Zeit der Anwendung. Genannte Forscher[3]) haben nun diese Untersuchungen auch auf andere phosphorsäurehaltige Düngemittel erstreckt, wie Guanos, Algierphosphat und noch weitere Knochenmehle. Auch hier hat sich wiederum ergeben, daß die Kalkbeigabe sämtliche Phosphate in ihrer Wirkung beeinträchtigt hat, am stärksten die Rohphosphate aus Algier und das Knochenmehl, ebenso die Guanos, am wenigsten die Superphosphate. Den Wirkungswert der wasserlöslichen Phosphorsäure gleich 100 gesetzt, wurden ohne Kalkbeigabe für den Lobos-Guano und die

[1]) Mitt. des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche 1902, Nr. 25, S. 312 ff. — [2]) Vergl. diese Zeitschrift 1901, XI, S. 270. — [3]) Chem.-Ztg. 1902, Nr. 1.

Algierphosphate etwa 35 bis 40, für die nicht entleimten Knochenmehle etwa 50 bis 60 gefunden.. Die wesentlich bessere Ausnutzung der entleimten Knochenmehle (60 bis 64) ist offenbar auf ihre mehlartige Beschaffenheit und die dadurch gegebene Möglichkeit einer besseren Verteilung dieser Düngemittel im Ackerboden zurückzuführen.

Stickstoff. Die im verflossenen Jahre angestellten Stickstoffdüngungsversuche haben kaum etwas Neues ergeben, es scheint jedoch — Veröffentlichungen liegen, soweit bekannt, hierüber allerdings noch nicht vor — wie wenn es gelänge, stickstoffhaltige Düngemittel auf anderem Wege — mit Hilfe von Calciumcarbidrückständen, Elektrizität u. s. w. — herzustellen; sollten diese Verfahren für die Praxis brauchbare Resultate ergeben, so würde dies für die Landwirtschaft von außerordentlicher Bedeutung sein.

Versuche der Stallmistkonservierung sind im Auftrage der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft ausgeführt worden, worüber Pfeiffer[1]) eingehend berichtet hat. Die Ergebnisse dieser Versuche sind dahin zusammenzufassen:

1. Die Stickstoffverluste des Stallmistes erreichen bereits im Stalle eine ziemlich bedeutende Höhe.

2. Das tägliche Ausmisten bedingt erheblich geringere Stickstoffverluste, als wenn der Dünger sieben Tage unter den Tieren liegen bleibt. Diese Tatsache widerspricht aber durchaus nicht den günstigen Erfahrungen, die mit der Tiefstalleinrichtung gemacht worden sind.

3. In der wärmeren Jahreszeit sind die Stickstoffverluste sowohl im Stalle, als auch in der Düngerstätte wesentlich höher als in den Wintermonaten.

4. Kainit und Superphosphatgips, in Mengen von 1,5 bezw. 2,0 kg auf 1000 kg Lebendgewicht der Tiere angewandt, sind mit Bezug auf die Stickstoffverluste bei sonstiger guter mechanischer Pflege des Düngers wirkungslos.

5. Ein Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Stickstoffverluste ganz erheblich. Dies darf aber nicht verhindern, in jedem einzelnen Falle reifliche Erwägung darüber anzustellen, ob die erzielten Vorteile die Kosten und die sonstigen Übelstände der Schwefelsäureanwendung tatsächlich aufwiegen.

6. Der Stickstoff entweicht aus den lagernden Dungmassen höchst wahrscheinlich zum überwiegend größten Teile in elementarer Form.

Wenngleich diese Ergebnisse für die Praxis zunächst recht bescheidener Natur sind, darf man die Fortsetzung dieser Arbeit nicht fallen lassen, handelt es sich doch um eine Aufgabe von

---

[1]) Arb. der D. L.-G., Heft 73.

außerordentlicher Bedeutung. Es gilt, Mittel und Wege zu finden, um die schädlichen Lebewesen, welche zum Entweichen des Stickstoffs Veranlassung geben, nach Möglichkeit zu unterdrücken und das Wachstum der günstigen zu fördern. Daß ein derartiges Vorgehen sehr wohl möglich ist und auch von Erfolg sein kann, zeigen z. B. die Erfahrungen, welche man in den Gärungsgewerben gemacht hat.

Während man einerseits im Interesse der Landwirtschaft bemüht ist, gesetzliche Maßregeln zur Beaufsichtigung des Düngerhandels zu treffen, wird anderseits die Herstellung recht fragwürdiger Düngemittel patentiert, Düngemittel, deren Verkauf an Landwirte, gelinde gesagt, nicht einmal erwünscht ist. Loges[1]) sowohl wie Stutzer[2]) nehmen Gelegenheit, das eben Gesagte an einigen Beispielen treffend zu demonstrieren: Einmal handelt es sich um Holzschrot als Düngemittel; der Gehalt an Pflanzennährstoffen in demselben ist geringer als in unseren Ackererden, auch die „überraschenden Erfolge“ hinsichtlich der Anreicherung an Humussubstanz dürften im Vergleich zur Stallmistdüngung recht kostspielig sein. In den anderen Fällen handelt es sich um ein Präparat, das etwa als niederprozentiges Superphosphat anzusprechen ist, und des weiteren um Verwendung der Sulfitlauge von Cellulosefabriken zur Herstellung eines neuen Düngemittels; eine einfache Überlegung lehrt auch hier, daß die gepriesenen nützlichen Eigenschaften recht bedingter Natur sind. Vorkommnisse dieser Art, die nicht vereinzelt dastehen, lassen es als wünschenswert erscheinen, daß vor Erteilung des Patentes unparteiische Sachverständige zur Abgabe von Gutachten herangezogen werden, bezw. daß die Landwirtschaft eine entsprechende Vertretung beim Patentamt findet.

Pflanzenphysiologie.

„Die Proteinkörper im Samen der Ölgewächse“ sind von Bille Gram[3]) einer eingehenden Bearbeitung unterzogen worden, auf die hier hingewiesen werden mag.

Buhlert[4]) hat Untersuchungen angestellt über die Arteinheit der Knöllchenbakterien der Leguminosen und über die landwirtschaftliche Bedeutung dieser Frage; nach demselben gehören:

1. die Bakterien der Leguminosenknöllchen sämtlich einer Art, Bacillus radicicola Beye., an.

2. Jedoch sind die aus den Knöllchen einer bestimmten Leguminosenspezies stammenden Bakterien gerade dieser Spezies scharf angepaßt.

---

[1]) Deutsche landw. Presse 1902, Nr. 76. — [2]) Ibid. 1902, Nr. 63. — [3]) Landw. Versuchsstationen 1902, 57, 257 ff. — [4]) Fühling, Landw. Ztg. 1902, Heft 11, 12.

3. Wegen dieser Anpassung an die Spezies kann eine gegenseitige Vertretung der Bakterien, die aus der Arteinheit abgeleitet werden müßte, nicht ohne weiteres erfolgen.

4. Eine Zuführung angepaßter, daher wirksamer Bakterien kann von Nutzen sein.

5. Sie ist jedoch auf einige wenige Fälle beschränkt.

6. Wünschenswert ist es, eine Impfung mit Bakterienreinkulturen vorzunehmen. Da jedoch ein fehlerfreies Präparat solcher Reinkulturen bislang noch nicht existiert, ist der Landwirt auf die Verwendung der Impferde angewiesen.

Durch jahrelang fortgesetzte Impfungsversuche mit Knöllchenbakterien an Leguminosen wurde von Nobbe[1]) und seinen Mitarbeitern die Beobachtung gemacht, daß die Impfwirkung, d. i. der durch sie gegenüber ungeimpft erzielte Mehrertrag an Trockensubstanz und Stickstoff, sich um so höher stellt, je geringer der Vorrat der im Boden zur Verfügung stehenden assimilierbaren Stickstoffverbindungen war; eine kleine Menge Bodenstickstoff zur Anregung des Wachstums der jungen Pflanzen bis zum Beginn der Bakteroidenbildung hat sich dagegen als zweckmäßig erwiesen; die oben erwähnte Erscheinung tritt dann besonders auf, sobald größere Mengen $NaNO_3$-Stickstoff zugeführt oder eine humusreiche Erde als Nährmedium verwandt wird. Es scheint, wie wenn die Funktion der Knöllchen hierdurch ungünstig beeinflußt wird. Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch Versuche mit Sojabohnen von Nobbe und Richter bestätigt worden; beide Faktoren beeinflussen in ungünstiger Weise den Impferfolg. Des weiteren wurden Gemengsaaten von Sojabohnen und Hafer, bekanntlich einer stark stickstoffzehrenden Pflanze, angesetzt, hier mußte die Sojabohne eine reichlichere Betätigung der Wurzelknöllchen erkennen lassen, als wenn dieselbe für sich allein wächst; auch dieses war zutreffend.

„Beobachtungen über die Zahl und den Tiefgang der Wurzeln verschiedener Pflanzen bei verschiedener Düngung des Bodens“ sind von v. Seelhorst[2]) gemacht worden. Die Bedeutung dieser Untersuchung für die landwirtschaftliche Praxis liegt in der Feststellung, daß die Pflanzen durch starke Düngung nicht nur zur stärkeren Bewurzelung veranlaßt werden, sondern daß die Wurzeln auch in tiefere Schichten eindringen — vorausgesetzt, daß der Boden ähnlich dem des Versuchsfeldes ist — und daß mithin aus diesem Grunde stark gedüngte Pflanzen unter solchen Umständen der Trockenheit besser widerstehen können, als schwach gedüngte.

Von demselben Verfasser[3]) rührt ein Versuch über die Möglich-

[1]) Landw. Versuchsstationen 1902, 56, 441 ff. — [2]) Journ. f. Landwirtsch. 1902, 50, 91 ff. — [3]) Ibid. 1902, 50, 165 ff.

keit einer Bewurzelung und Adventivtriebbildung an oberirdischen Knoten von Getreidepflanzen her. Versandungen während des Schossens, wie sie ab und zu infolge von Überschwemmungen eintreten, töten die Getreidepflanze nicht, sobald nur die Assimilationsorgane zum Teil freigeblieben sind. Die Pflanze hilft sich durch Bildung eines neuen Wurzelsystems von den überdeckten Knoten aus und wird, falls sie sonst in der Entwicklung nicht gestört wird, noch eine leidliche Ernte hervorbringen.

Aus den eingehenden Untersuchungen von Joseph Adorjan[1]), betreffend Nährstoffaufnahme des Weizens, ist zu entnehmen, daß der Weizen seine Nährstoffe nicht gleichmäßig mit der Trockensubstanzbildung aufnimmt, sondern in der Jugend allgemein ein größeres Nährstoffbedürfnis hat, als in den späteren Perioden seiner Vegetationszeit. Diese Nährstoffaufnahme richtet sich zur Zeit des Auflaufens größtenteils auf den Stickstoff, welcher gegenüber der Trockensubstanzbildung etwa dreimal so stark durch die Pflanze aufgenommen wird. Bezüglich der Phosphorsäure besteht ebenfalls ein hohes Bedürfnis, wenn auch nicht so stark als bezüglich des Stickstoffs. Das starke Nährstoffbedürfnis besteht auch während des Schossens, besonders in Hinsicht der Phosphorsäure, die zwecks Aufbauung der Blütenteile zu der Blütezeit noch stärker als der Stickstoff assimiliert wird und zugleich ihr Maximum erreicht, so daß unter normalen Verhältnissen in der weiteren Entwicklung keine Phosphorsäure mehr aufgenommen wird. Der Stickstoff erreicht in der Blütezeit ebenfalls ein relatives Maximum, wonach die Aufnahme desselben nur im Maße der Kornbildung vor sich geht, also in weit geringerem Maße als in der Jugend. Der Weizen nimmt demnach in seiner Jugendzeit den größten Teil seiner Nährstoffe auf und speichert dieselben in sich auf, um sie später während der Kornbildung dem Korne übergeben zu können.

Umfangreiche vergleichende Anbauversuche mit verschiedenen Gerste- und Hafersorten sind von Fruwirth[2]) ausgeführt worden. Dieselben lassen eine Verwertung mit Beziehung auf die Frage der Veränderung der Eigenschaften von Sorten zu, welche neu bezogen und an einem Standort einheitlich mehrere Jahre hindurch gebaut wurden. Sie lassen sich weiter zu einer Charakteristik der Sorten und im Zusammenhang damit zur Beurteilung des Wertes des Bezuges fremder Sorten verwenden. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Die Aschenbestandteile der Pflanzen, ihre Bestimmung und ihre Bedeutung für die Agrikulturchemie und die Landwirtschaft. Die vorstehende Arbeit von Tollens[3])

---

[1]) Journ. f. Landwirtsch. 1902, 50, 193 ff. — [2]) Festprogramm d. 84. Jahresfeier der Akademie Hohenheim. — [3]) Journ. f. Landwirtsch. 1902, 50, 231 ff.

behandelt in einer größeren Anzahl kleinerer Abschnitte einmal die Pflanzenasche, ihre Bereitung und Analyse, sodann bisher ausgeführte Aschenanalysen, Schwankungen derselben und ihre Ursachen, Benutzung der Aschenanalysenzahlen zur Beurteilung des Bodens. Die Arbeit gibt eine Übersicht des augenblicklichen Standes der genannten Gegenstände und wird allen denen, die sich mit dieser Materie beschäftigen, wertvolle Fingerzeige geben und willkommen sein. Verfasser kommt an einer späteren Stelle nochmals auf diese Arbeit zurück und zitiert insbesondere die in größerer Anzahl ausgeführten Versuche von Godlewski[1]). Letzterer faßt seine Beobachtungen folgendermaßen zusammen: Die chemische Analyse der geernteten Pflanzensubstanz wird kaum einmal im stande sein, uns über die ganze chemische Bodenbeschaffenheit zu unterrichten; sie kann aber dazu benutzt werden, uns über die praktisch hoch wichtige Frage, welcher Nährstoff unter den gegebenen Verhältnissen im Minimum steht, eine sichere Auskunft zu geben.

Tierphysiologie.

Nach einer Mitteilung des „Deutschen Schlacht- und Viehverkehrs“ kann die Fütterung von Dotterkuchen sehr wohl von Einfluß auf den Fleischgeruch damit gemästeter Ochsen sein: Ein derbes Schwanzstück, von einem Ochsen herrührend, wurde als nicht einwandfrei einer Prüfung sowohl roh wie auch gekocht und gebraten unterzogen. Das magere Fleisch zeigte nichts Besonderes, der Talg hingegen hatte einen starken, stechenden Geruch. Die Brühe und das gekochte Fleisch waren normal, das Fett wiederum schmeckte schlecht und scharf. Dieselben Erscheinungen zeigten sich beim Braten. Weitere Nachforschungen ergaben, daß die betreffenden Tiere unter anderem mit Leindotterkuchen gefüttert seien; bereits bei einigen Tieren einer früheren Sendung habe sich diese üble Erscheinung gezeigt, man habe dementsprechend bei der Fütterung den Dotterkuchen fortgelassen und wieder einwandfreie Ware erhalten. Leider ist nicht mehr ermittelt worden, ob diese unangenehme Eigenschaft dem Dotterkuchen überhaupt anhaftet, oder ob es sich in diesem Falle um einen Kuchen abnormer Zusammensetzung handelt. Auf Grund anderer Erfahrungen ist wohl der Dotterkuchen an sich schuld.

Eine Anpreisung von seiten des Apothekers Aufsberg in der Leipziger Geflügelzeitung 1900 behufs Erzielung stark eisenhaltiger Eier erregte naturgemäß in den beteiligten Kreisen lebhaftes Aufsehen, und sehr bald entspann sich ein Kampf für und wider die „Eiseneier“. Zur Entscheidung dieser Frage hat Hartung[2])

[1]) Journ. f. Landw. 1902, 50, 375. — [2]) Zeitschr. f. Biologie 1902, 43, 195 ff.

einen Fütterungsversuch mit einem Stamm Hühner (acht Stück) durchgeführt. Die Anreicherung an Eisen in den sog. Eiseneiern hielt sich in sehr bescheidenen Grenzen, sie betrug nach $3^1/_2$ wöchentlicher Eisenfütterung 4,5 mg, nach zwei Monaten 7,2 mg, nach einem Jahr 7,3 mg Eisenoxyd. Verfasser knüpft hieran noch einige Betrachtungen über den praktischen Wert des Eisengehaltes der Hühnereier. v. Noorden empfiehlt z. B. bei Chlorose 0,1 g metallisches Eisen; wenn man diese Eisenmenge dem Körper durch Eiseneier zuführen wolle, müßte man etwa 36 Stück pro Tag essen, die nach Angaben von Aufsberg etwa 7 bis 9 Mk. kosten würden. Eine derartige Medikation dürfte wohl keinem Patienten behagen.

Die Schweinemilch zeigt einen außerordentlich hohen Gehalt an Eiweiß und Salzen, auch einen relativ hohen Fettgehalt, dagegen eine sehr geringe Menge von Milchzucker. Mit Rücksicht hierauf ist es nötig, die Zuchtschweine nach der Geburt reichlich mit Eiweiß und Salzen zu füttern, denn sobald die natürliche Nahrung ausbleibt, erwachsen den Tierchen große Gefahren. Ein Ersatz der Schweinemilch ist äußerst schwierig, und die Tiere gehen nicht selten in der ersten Jugend ein. Backhaus berechnet den Schaden, der hierdurch der deutschen Landwirtschaft erwächst, auf 10 bis 20 Millionen Mark. Mit Rücksicht hierauf hat sich Backhaus[1]) mit der Frage der Ernährung junger Schweine beschäftigt und, um diese eben angegebenen Übelstände zu beseitigen, Präparate hergestellt, welche er als Ferkelmehl I und II bezeichnet. Das Präparat I wird aus Kuhmilch durch Ausfällen von Eiweiß und Überführung in trockene, pulverförmige Form unter Zusatz von Nährsalzen und etwas Hafermehl in solchen Mengenverhältnissen hergestellt, daß einem mit einem halben Liter Wasser verdünnten Liter Kuhmilch 60 g dieses Präparates zugesetzt werden, um eine der Schweinemilch ähnliche Nahrung zu gewinnen. Nach dem Absetzen, für ältere Ferkel, dient das Ferkelmehl Nr. II; dasselbe weicht insofern von Nr. I ab, als es unter Weglassung der Kohlehydrate einen größeren Zusatz von Nährsalzen enthält, es dient als Zusatz zu Gerstenschrot. Sollten sich die bisher mit den beiden Präparaten gemachten guten Erfahrungen auch weiter in der Praxis bewähren, so bietet sich hier ohne Zweifel die Möglichkeit, eine lukrative Besserung in der Schweinezucht durchzuführen.

„Über die Bedingungen der Senfölbildung aus indischem Raps im Verdauungsbrei der Wiederkäuer, sowie über die Bestimmungsmethoden von Senföl“ liegen Untersuchungen von Hagemann[2]) und Holtschmidt vor. Die für die Bildung von Senföl günstigste Temperatur liegt beim Raps-

---

[1]) Fühling, Landw. Zeitung 1902, Heft 22, S. 827 ff. — [2]) Ibid. 1902, Heft 23, S. 869.

kuchen etwa bei 75° C., bei ölreicheren Rapssamen jedoch höher, bei etwa 90°; der letztere leistete der Zersetzung längeren Widerstand. Über die Maximaltemperatur für die Bildung des Senföls hinaus, bis zu 100° C., fand beim Rapssamen ein rapider Sturz, beim Rapskuchen vor diesem zunächst eine geringere Abnahme der Senfölbildung statt, wobei dann ebenfalls, und zwar bereits bei der für den Rapssamen günstigsten Temperatur von 90°, der Sturz erfolgt; bei 100° ist die Fähigkeit, Senföl zu bilden, fast erloschen. Die Bildung von Senföl wird bereits durch häufiges starkes Umschütteln nicht unerheblich beeinträchtigt. Rücksichtlich der Zeit ist einstündige Einwirkung für die Senfölbildung am günstigsten, während bei längerer Einwirkung von Wasser auf das Futtermittel eine Gärung eintritt, wodurch allmählich Zersetzung des gebildeten Senföls bewirkt wird. Durch gleichzeitiges häufiges Durchschütteln wird diese Zersetzung ganz erheblich gefördert. Fermente des Panseninhaltes, sowie des Dünndarminhaltes der Wiederkäuer bewirken in noch weit intensiverem Maße eine Gärung, welche zur Zerstörung des gebildeten Senföls bis zu einem eventuell ganz unerheblichen Bruchteil führt. Der saure Inhalt des vierten Magens hingegen wirkt eher günstig auf die Bildung von Senföl ein.

Abgesehen von einer einzigen Ausnahme liegen bisher nur theoretische Erörterungen und Beobachtungen aus der Praxis vor über die Frage, ob die Art des Tränkens von Einfluß auf die Ausnutzung des Futters sei; da es bisher an exakten Versuchen fehlte, war es natürlich, daß die Ansichten hierüber recht widersprechender Natur sind. Tangl[1]) hat sich eingehend hiermit beschäftigt. Für die praktische Verwertung kommt folgendes in Betracht: Die Ausnutzung des Futters wird nicht beeinträchtigt, gleichgültig, ob man vor oder nach oder während des Fütterns tränkt. Unter gewissen Umständen, z. B. nach lang dauernden Körperbewegungen, wird es angebracht sein, die Tiere vor dem Füttern zu tränken, im übrigen jedoch ist es nicht zweckmäßig, den eingeführten Modus der Tränkart unnötigerweise zu ändern; hat doch ein Übergang des Nachtränkens zum Vortränken gewöhnlich einige Tage hindurch eine verringerte Freßlust zur Folge, während beim umgekehrten Verfahren diese Beobachtung nicht gemacht wurde; möglicherweise verursacht das Vortränken anfangs ein gewisses Gefühl der Sättigung.

Einen Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und Bildung des Gänsefettes haben Weiser[2]) und Zaitschak geliefert. Zu dem Versuche dienten Mais und Besenhirse,

[1]) Landw. Versuchsstationen 1902, 57, 329 ff. — [2]) Arch. für die ges. Physiologie 1902, 93, 128 ff.

also zwei Futtermittel, deren Fette eine ganz verschiedene Zusammensetzung besitzen. Trotz dieser Verschiedenheit im Futter war das Fett der geschlachteten Gänse von identischer Zusammensetzung, zeigt also damit ein Resultat, das dem Anscheine nach von früheren Untersuchungen abweicht, auch von der bekannten Erfahrung der Praxis, daß bei Gänsen Leinsaat ein schlecht schmeckendes Fett erzeugte. Eine genaue Erwägung der Versuchsumstände zeigt jedoch folgendes: Das Futter war arm an Fett, und letzteres ist daher hauptsächlich aus den Kohlehydraten gebildet worden. Daß dies tatsächlich der Fall gewesen, ergibt sich aus einem weiteren Fütterungsversuch, bei welchem die Gewichtszunahme der Gänse 946,5 bezw. 1080,7 g Fett betrug. Aus dem Nahrungsfett waren nur 19,79 bezw. 20,9 g aufgenommen worden, also ein verschwindend kleiner Teil, während die Hauptmenge sich aus den resorbierten Kohlehydraten gebildet hat, und so erklärt es sich auch ungezwungen, daß trotz verschiedener Fütterung ein Fett gleicher Zusammensetzung entstanden ist.

In letzter Zeit sind verschiedene neue Futtermittel in den Handel gekommen; dieselben sind von einer bisweilen nicht ungeschickten Reklame begleitet gewesen, so daß teilweise der Absatz derselben ein nicht unbeträchtlicher ist. Mit Rücksicht hierauf ist es wünschenswert, über den wirklichen Wert, die Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit dieser Präparate durch exakte Fütterungsversuche orientiert zu sein. Solche sind nun auch von verschiedenen Seiten ausgeführt. Grandeau[1]) und Alekan haben Fütterungsversuche mit Pferden angestellt zur Beantwortung folgender Fragen: 1. Hat das Torfmehl in dem Gemisch mit Melasse tatsächlich einen die Verdauung der übrigen Stoffe herabsetzenden Einfluß? 2. Macht das Torfmehl die Alkalisalze der Melasse unschädlich? Nach diesen Versuchen hat der Torf eine die Verdaulichkeit ungünstig beeinflussende Wirkung ausgeübt, sie bestätigen also die von Kellner an Schafen gemachten Beobachtungen. In Beantwortung der Frage 2 ergibt sich, daß die Gegenwart des Torfmehls nichts an den Ausscheidungswegen des Kalis geändert hat, und so ist auch die geflissentlich verbreitete Legende, daß Torf die Kalisalze unlöslich mache, durch diese Versuche zerstört.

Milchmelasse und Peptonfutter sind durch Fütterungsversuche an Kühen in der Weise von Hansen[2]) geprüft worden, daß erstere in Vergleich gestellt werden sollten mit auf die Milchergiebigkeit günstig einwirkenden Kraftfuttermitteln, wie Biertreber, Palmkuchen und Erdnußmehl. Wenngleich nun die neuen Futtermittel nicht völlig mit denen des Vergleichsfutters konkurrieren können — der Gehalt an Milch und Fett ist etwas geringer, die Menge der

[1]) Deutsche landw. Presse 1902, Nr. 52. — [2]) Ibid. 1902, Nr. 49 bis 51.

fettfreien Substanz scheint nicht beeinflußt zu sein — so haben sich dieselben immerhin als ganz brauchbare Futtermittel erwiesen. Ob und wieweit dieselben in den breiteren Kreisen der Praxis Eingang finden, wird in erster Linie von der Preiswürdigkeit im Vergleich zu unseren anderen Kraftfuttermitteln abhängig sein; beide Futtermittel sind jedoch zu teuer.

Unter den Stoffen, welche seit einiger Zeit bei der Herstellung von Melassemischfutterarten als Aufsaugungsmaterial verwandt werden, finden sich Abfälle, die wegen ihres geringen Wertes früher überhaupt nicht als Futtermittel benutzt wurden. Hierzu gehören z. B. gemahlene Reisspelzen, Kaffee- und Hirseschalen, Erdnußhülsen, Sägemehl u. s. w. Kellner[1]) hat Gelegenheit genommen, einige derselben auf ihre Verdaulichkeit zu prüfen, und zwar zunächst das Bassia- oder Mowrahmehl. Mit alleiniger Ausnahme des Fettes sind die einzelnen Nährstoffgruppen desselben außerordentlich wenig verdaulich. Der Nährwert dieses Füllstoffes reicht kaum an den des geringwertigsten Strohes heran. Um nichts günstiger liegen die Verhältnisse für Kaffeeschalen und Erdnußhülsen; auch diese bringen dem Tiere so gut wie keinen Nutzen. Etwas besser ist es um die Kakaoschalen bestellt, immerhin dürfte der Wert derselben nicht über den des Winterhalmstrohes hinausgehen.

Infolge seines großen Aufsaugungsvermögens gleichfalls in die Kategorie dieser Füllstoffe gehörig ist das sog. „Marsdenfutter“[2]), das die Marsden Co. in den Handel bringt. Dasselbe wird, nachdem das Mark der Maispflanze technisch verarbeitet ist, aus den Stengeln und Blättern dieser Pflanze hergestellt. Die Menge dieses Abfallproduktes ist jährlich eine bedeutende, und mit Rücksicht hierauf macht naturgemäß die Marsden Co. große Anstrengungen, ihr Absatzgebiet nach Möglichkeit zu erweitern. So hat sie auch Material zu Fütterungsversuchen der Versuchsstation in Wien überlassen. Dieselben sind nun mit den verschiedensten Tieren, wie Rindern, Schafen, Ziegen, Schweinen, Gänsen und Enten, zur Ausführung gekommen, und zwar mit stark wechselndem Erfolge. Eine besonders günstige Wirkung kann dem Marsdenfutter nicht zugesprochen werden, in seinem Werte kann es gutem Heu gleich erachtet werden. Naturgemäß ist ein Import aus Amerika infolge der Transportkosten nicht lohnend, und eine allgemeine Verwendung kann erst dann in Betracht kommen, wenn es im Lande selbst hergestellt wird. Dies ist insofern sehr wohl möglich, als Ungarn wie auch Steiermark sehr stark Maisbau treibende Länder sind.

Wesentlich günstigere Resultate als die bisher besprochenen

[1]) Deutsche landw. Presse 1902, Nr. 103. — [2]) Zeitschr. für das landw. Versuchswesen in Österreich 1902, S. 904 ff.

lieferten Untersuchungen, welche Kellner[1]) und seine Mitarbeiter über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der getrockneten Kartoffeln anstellten. Dem Präparat, das von Venuleth und Ellenberger stammte, war ein Teil des Fruchtwassers entzogen worden, ein Umstand, der der Ware nur zum Vorteil gereicht. Die Verdaulichkeit und Preiswürdigkeit ist eine recht gute. Im Vergleich zu den rohen Kartoffeln besitzen die getrockneten insofern beachtenswerte Vorzüge, als ein nochmaliges Anbrühen, Kochen und Dämpfen nicht erforderlich ist; auch die diätetische Wirkung ist eine günstige. Sollten sich diese Beobachtungen weiter bestätigen, so würde den Bemühungen um ein zweckmäßiges Trocknungsverfahren sicherer und dauernder Erfolg in Aussicht stehen.

---

[1]) Deutsche landw. Presse 1902, Nr. 85.

Hüttenfach
mit Ausschluß des Eisens [1]).

Von

O. Doeltz.

Biographisches.

Am 22. November starb der feinsinnige englische Forscher William Chandler Roberts-Austen, der Leiter der britischen Münze und Professor der Metallurgie an der Königlichen Bergakademie zu London, dessen „Introduction to the study of metallurgy“ auch für die Zukunft von Wert ist. Ausgehend von den praktischen Aufgaben der ihm wissenschaftlich unterstellten Münze, hat er die Legierungen untersucht und andere wissenschaftliche Aufgaben bearbeitet.

Es mehren sich die Zeichen, daß das Metallhüttenfach sich aus dem Zustande einer vorwiegend empirischen Kunst zu einer wissenschaftlichen Kunst entwickeln wird. Zur Zeit liegt der Fortschritt des Metallhüttenfaches überwiegend in den Erfahrungen und Verbesserungen der Werke. Davon dringt nur wenig in die Öffentlichkeit.

Aluminium.

Die Gewinnung des Jahres 1901 schätzt die Metallgesellschaft zu Frankfurt a. M. in Ermangelung von Produktionsangaben der Werke auf etwa die gleiche Höhe wie diejenige des Jahres 1900 [2]).

---

[1]) Über die Metallurgie des Eisens wird im nächsten Jahre berichtet werden. — [2]) Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., Juni 1902.

Die Verbesserung in den seitherigen Verfahren der Aluminiumgewinnung scheint zum Teil darin zu bestehen, daß reine Materialien und aschenarme Anoden verwendet werden. Versuche über die kontinuierliche Aluminiumherstellung unter den kontrollierbaren Verhältnissen des Laboratoriums haben F. Haber und R. Geipert vorgenommen [1]).

Offener zu Tage als die Fortschritte in der Werksmetallurgie liegen die Bestrebungen, das Absatzgebiet dieses Metalles zu vergrößern, einmal durch Herstellung brauchbarer Legierungen, sodann durch Verbesserungen in der mechanischen Bearbeitung des Metalles [Schweißen [2]), Löten]. Die Angaben anderer Autoren über Aluminiumlegierungen mit Blei, Wismut, Kadmium, Platin, Wolfram, Nickel, Zinn, Antimon und Kupfer haben W. Campbell und J. A. Mathews [3]) zum Teil einer Neuprüfung unterzogen unter Anwendung von Roberts-Austens verbesserten Methoden. Diagramme von Erstarrungskurven und Strukturphotographien von Aluminium-Antimonlegierungen sind der Arbeit beigegeben.

Blei.

Die Produktion der Erde belief sich im Jahre 1901 [4]) auf 838 000 t gegenüber 833 000 t im vorhergehenden Jahre. Der Jahresdurchschnittspreis für englisches Blei war im Jahre 1901 12 £ 14 s 1 d gegen 17 £ 3 s 7 d im Jahre vorher. Die Einfuhr von Bleierzen in Deutschland hat von 51 000 t auf 100 000 t zugenommen. Die Einfuhr von Rohblei hat dagegen abgenommen von 70 000 t auf 53 000 t. Die Gewinnung der Vereinigten Staaten Nordamerikas ist um ein wenig zurückgegangen unter der Einwirkung des das amerikanische Bleigeschäft beherrschenden Bleitrusts, der American Smelting and Refining Company, welche zur Aufrechterhaltung der Preise die Produktion beschränkte. In Mexiko hat sich die Bleiverhüttung weiter stark entwickelt. Die Erzausfuhr ist daher zurückgegangen. Sie ging früher hauptsächlich nach Nordamerika. In Australien hat im Jahre 1901 infolge des ungünstigen Bleimarktes auch die British Broken Hill Proprietary Company, Ltd. ihren Betrieb einstellen müssen. Das geschah Ende Juli 1901, nachdem die Broken Hill Junction Mining Co., die Broken Hill Junction North Mining Co.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 1—8; 26—33; Haber, ibid. 607—616. — [2]) Vergl. u. a. Peters, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 445. — [3]) Journ. Am. Chem. Soc. 24, 253—266; Chem. Zentralbl. 1902 1, 1088. — [4]) Die Statistik und die zugehörigen Angaben beziehen sich durchweg auf das Jahr 1901, weil die Zahlen für 1902 noch nicht vorliegen.

und die North Broken Hill Silver Mining Co. damit vorangegangen waren [1]).

Auch im Jahre 1902 war der Bleipreis niedrig, durchschnittlich noch niedriger als im Vorjahre [2]).

Das Huntington-Heberlein-Verfahren [3]) hat weitere Fortschritte gemacht.

Die Electrical Lead Reduction Company an den Niagarafällen stellt durch nasse Elektrolyse Bleischwamm her. Der Bleischwamm wird auf Glätte verarbeitet [4]).

Von vorgeschlagenen neuen Methoden der Bleigewinnung sei diejenige von Germot-Catelin genannt. Catelin will durch Hindurchblasen von Luft durch geschmolzenen Bleiglanz unmittelbar Blei gewinnen [5]). Pearce und Carmichael haben je einen neuen Röstofen vorgeschlagen [6]). Einen Überblick über eine Reihe von Vorschlägen zur Bleigewinnung gibt Schnabel [7]).

Bleipressen und Bleiblechwalzwerke waren von Friedrich Krupp-Grusonwerk in Magdeburg-Buckau auf der Düsseldorfer Ausstellung ausgestellt [8]).

Eine Untersuchung einer kupferreichen Ausscheidung, welche in einem Freiberger Bleiraffinierofen vorgefunden wurde, war eine der letzten Arbeiten des am 11. März verstorbenen bedeutenden Freiberger Metallurgen Arnulf Schertel [9]). Kahlbaum, Roth und Siedler haben Blei im Vakuum destilliert [10]). Fay und Gillson haben die Legierungen von Blei und Tellur untersucht, einmal nach der Methode der Gefrierpunkte, sodann durch das Mikroskop [11]).

Svoboda veröffentlichte seine Erfahrung über die Bleibestimmung in Pilzofenschlacken [12]).

Kadmium.

Deutschland gewann im Jahre 1900 nach der amtlichen

[1]) Diese Zahlen und Angaben sind der unter „Aluminium“ angeführten Statistik der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft entnommen, welche weiterhin unter der Bezeichnung „Frankfurter Statistik“ citiert wird. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1903, S. 29. — [3]) Jahrb. 9, 277 (1899); 11, 303 (1901). — [4]) Trans. Am. Electrochem. Soc. 1, 87 (1902); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 528; Mineral Industry 1902, S. 257; Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 136. — [5]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, S. 525. — [6]) Amerikan. Patente, Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 135. — [7]) C. Schnabel, a. a. O., S. 135—136. — [8]) Peters, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 454. — [9]) Jahrb. für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1900, Freiberg; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 36, 37, Nachruf, ibid. 1903, S. 1—2. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 29, 267 ff. (1902); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 296. — [11]) Amer. Chem. J. 27, 81—95; Chem. Zentralblatt 1902, I, S. 707—708; Trans. Amer. Inst. Min. Engin. November 1901; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, S. 137. — [12]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, S. 583—584.

Statistik 13533 kg Kadmium im Werte von 6,06 Mark auf das Kilogramm. Im Jahre 1901 war die Produktion etwa die gleiche, nach der vorläufigen Übersicht 13144 kg, welche ganz auf Preußen entfallen.

Gewonnen wird das Kadmium als Nebenprodukt bei der Verarbeitung kadmiumhaltiger Zinkerze. Der Kadmiumgehalt der Galmeie und Blenden scheint durchschnittlich nicht so hoch zu sein, wie er wohl mehrfach angenommen worden ist. Jensch[1]) fand in 125 Kadmiumbestimmungen in Zinkerzen der verschiedensten Herkunft durchschnittlich nur 0,106 Proz. Kadmium. Das reichste Erz war eine finnische Blende mit 0,46 Proz. Kadmium. Dann folgte eine schwedische Blende mit 0,40 Proz. Die oberschlesischen Erze hatten unter Zugrundelegung von 41 Analysen im Mittel 0,102 Proz. Das reichste oberschlesische Erz war ein Galmei mit 0,306 Proz. Kadmium.

Gautier untersuchte die Legierungen des Kadmiums mit Baryum und Calcium[2]), Boudouard diejenigen mit Magnesium[3]).

Über das Verhalten kadmiumhaltiger Zinkerze und Zinklegierungen vor dem Lötrohre und die Nachweisung des Kadmiums und des Zinks auf trockenem Wege hat Biewend Untersuchungsergebnisse veröffentlicht[4]).

Gold.

Die Goldgewinnung auf der Erde stieg im Jahre 1901 um ein geringes, auf 398505 kg nach Struthers[5]).

Über die Aufbereitung nach Elmore vergl. die Literatur[6]).

Als wertvolle wissenschaftliche Arbeit zum Verständnis des Cyanidverfahrens ist diejenige von S. B. Christy, Professor an der University of California, über die elektromotorische Kraft von Metallen in Cyanidlösungen zu nennen[7]). Von den vielen Bestrebungen, das Cyanidverfahren zu verbessern, seien einige hier angedeutet: Die Laugerei unter Zusatz von Bromcyan (Sulman-Teed-Diehl-Prozeß) hat bei der Verarbeitung der Tellurgolderze im Kalgoorliebezirke in Westaustralien und in den Südstaaten der Vereinigten Staaten Nordamerikas Erfolge er-

---

[1]) Jensch, Das Kadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge II. Bd.; Biewend, Über den Kadmiumgehalt der Zinkerze u. s. w.; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 401 ff. — [2]) Compt. rend. de l'Acad. d. sciences 134, 1054—1056; Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 1349. — [3]) Compt. rend. de l'Acad. d. sciences 134, 1431—1434; Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 249; Bull. Soc. Chim. Paris 27, 854—858. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 401, 413 ff. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 543. — [6]) Z. B. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902, S. 49. — [7]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 30, 864—946.

zielt[1]). Schilz will mit Erfolg Baryumsuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet haben[2]). Begeer will der Lauge dadurch Sauerstoff zuführen, daß er sie durch eine Zentrifugalpumpe laufen läßt, in die von oben ein Luftzuführungsrohr eingesetzt ist. Mit Recht wird dagegen eingewendet, daß ein beträchtlicher Teil des Cyankaliums dadurch vermutlich zersetzt werden würde[3]). In der holländischen Kolonie Surinam hat man nach dem Verfahren Stoop de Gelder versucht, das Gold aus den Seifenlagerstätten dadurch zu gewinnen, daß man die Cyanidlösung in die goldhaltende Schicht einführt und sie aus ihr an tief gelegenen Punkten wieder herauspumpt[4]). Einen eigenartigen Vorschlag der elektrolytischen Ausfällung des Goldes aus der Cyanidlösung hat Kendall gemacht[5]). Schnabel berichtet über eine Reihe von Versuchen zur Verbesserung des Cyanidverfahrens[6]). Eine ansprechende deutsche Bearbeitung des Werkes von James Park „Cyanide Process of Gold Extraction“ hat Ernst Victor herausgegeben[7]). Derselbe hat die Goldgewinnung in Transvaal, zum Teil im Anschluß an Hammond, dargestellt[8]).

Über Grollets Verfahren der Goldgewinnung durch Chlor unter Mitwirkung von Brom ist einige neue Literatur erschienen[9]).

Wertvoll für den Hüttenmann ist die Bestimmung des Goldschmelzpunktes durch Holborn und Day[10]). Heycock und Nevilles Untersuchungen über Goldaluminiumlegierungen können für das Verständnis der Goldgewinnung bei Gelegenheit der Zinkentsilberung vielleicht Bedeutung haben[11]).

Über die Goldprobe für Gold und Silber enthaltende Kupfererze hat Perkins praktische Erfahrungen veröffentlicht[12]).

Das alte Goldland Minas Geraes in Brasilien beschreibt Scott[13]). Einen Beitrag zur Geschichte der Goldgewinnung in Klondike lieferte ein Vortrag von Miers, gehalten in London auf Grund einer Reise an Ort und Stelle. Danach sollen die Arbeitslöhne 2 £ auf den Tag betragen[14]).

Kupfer.

Die Kupfergewinnung der Erde ist im Jahre 1901 wiederum etwas gestiegen, auf über eine halbe Million Tonnen[15]).

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 308—309. — [2]) Ibid. 1902, S. 309; Schnabel, Chemikerztg. 1903, S. 139. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 337—338. — [4]) Ibid. 1902, S. 477 ff. — [5]) Ibid. 1902, S. 338. — [6]) Chemikerztg. 1903, S. 139. — [7]) Leipzig 1902. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 562 ff. — [9]) Vergl. Schnabel, a. a. O., S. 139. — [10]) Ann. d. Physik 1900, 2, 523 ff.; ibid. 4, 99—103 (1901); Berg- und hüttenm. Ztg. 1902, S. 295. — [11]) Vergl. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 37. — [12]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin., November 1901, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 429. — [13]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin., Februar und Mai 1902. — [14]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902, S. 178. — [15]) Frankfurter Statistik.

Über das Bessemern des Kupfers hat Jannettaz eine wertvolle zusammenfassende Arbeit veröffentlicht. Darin teilt er gleichzeitig die Ergebnisse seiner Untersuchung auf der Hütte zu Eguilles (Frankreich) über die Temperaturen beim Kupferbessemern mit. Die gemessenen Temperaturen bewegten sich zwischen 1000 und 1260°. Gemessen wurden sie mit dem optischen Pyrometer von Mesuré und Nouel, das durch ein Le Chatelier-sches Pyrometer kontrolliert wurde [1]). Auf der genannten Hütte wird der Converter von David [2]) angewendet. Dieser zeichnet sich durch eine seitliche Tasche aus, welche dazu dient, das zuerst ausgeschiedene unreine Kupfer aus der Birne zu entfernen, bevor die Hauptmenge des Kupfers ausfällt. Die letztere soll dadurch verhältnismäßig rein erhalten werden. Gold, Kupfer, Arsen und Antimon sollen in das Bodenkupfer übergehen [3]).

Von neuen Verfahren der Kupfergewinnung auf trockenem Wege seien genannt der Vorschlag von Thofehrn und das Patent von Siemens und Halske. Thofehrn und St. Seine wollen Kupferstein dadurch konzentrieren, daß sie ihn im Flammofen einschmelzen und auf die Badfläche ein Gemenge von Luft, überhitztem Dampf und Sand (Kieselsäure) blasen. Dadurch sollen die Unreinigkeiten schnell und zweckmäßig oxydiert und verschlackt werden. Schwarzkupfer soll in ähnlicher Weise gereinigt werden [4]). Siemens und Halske (D. R.-P., Kl. 40a, Nr. 130298) [5]) wollen Magnesium, Nickel und Kupfer in Erzen, welche diese Metalle und Eisen in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten, auf trockenem Wege sulfatisieren, und zwar dadurch, daß sie über die auf 500 bis 1000° erhitzten, in Bewegung erhaltenen Erze ein erhitztes Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft leiten. Durch Auslaugen mit Wasser soll man dann die Vitriollösungen der genannten Metalle erhalten, während das Eisen zumeist im Erz bleibe.

Von neuen nassen Verfahren ist dasjenige von Neill [6]) zu nennen. Neill will aus Erzen, die das Kupfer als Oxyd oder Karbonat enthalten, mit Hilfe von Schwefeldioxyd Kupfer gewinnen. Das Verfahren hat Beachtung gefunden, leidet jedoch auch an Nachteilen, die Schnabel a. a. O. aufzählt.

Den elektrolytischen Weg der Kupfergewinnung sowohl nach den seitherigen Verfahren wie die Elektrolyse von Nitrat-

---

[1]) Jannettaz, Les convertisseurs pour cuivre 1902; Auszug: Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, 582. — [2]) Annales des mines 13, 621 (1898). — [3]) Vergl. auch Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 137. — [4]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902, S. 584 f.; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1903, S. 64, 943. — [5]) Chem. Zentralbl. 1, 900 (1902). — [6]) Min.-Ind. 1902, 10, 216; Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 138, Kroupa, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902, S. 387—389.

lösungen und die feuerflüssige Elektrolyse bespricht Beadle[1]). Den letzteren Weg hält er für wenig aussichtsvoll. Über den Zerfall der Anoden bei der elektrolytischen Reinigung von Gold und Kupfer sprach der bekannte Hamburger Elektrometallurge Wohlwill auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg im Jahre 1901[2]).

Die Reduktion von Kupferoxyd durch Holzkohle untersuchte Boudouard[3]). Er fand es leicht reduzierbar, selbst bei niedrigen Temperaturen. Das entweichende Gas enthielt bei der Temperatur von 445° im Mittel von sechs Versuchen 99 Volumprozent CO_2 und ein Volumprozent CO. Kahlbaum, Roth und Siedler[4]) destillierten Kupfer im Vakuum. Es setzte sich an den Wänden des Tiegels als zusammenhängendes Blech von auffallend heller roter Farbe ab. Die Oberfläche dieses Bleches war mit eng verwachsenen mikroskopischen Kriställchen von 0,01 bis 0,04 mm Durchmesser besetzt, welche oft prachtvoll spiegelnde Flächen aufwiesen und meist würfeligen oder oktaedrischen Habitus hatten. Den Schmelzpunkt des Kupfers fanden Holborn und Day[5]) nach der Tiegelmethode zu 1065° an der Luft und zu 1084° in reduzierender Atmosphäre. Der niedrigere Schmelzpunkt an der Luft erklärt sich dadurch, daß Kupferoxydul entsteht, welches vom Kupfer gelöst wird (vergl. dieses Jahrb. **11**, 288/289, E. Heyn). Krankheitserscheinungen im Eisen und Kupfer hat E. Heyn[6]) untersucht. Es handelt sich unter anderem um Überhitzungserscheinungen. Wegen der Einzelheiten der wertvollen Beobachtungen muß auf das Original verwiesen werden. Legierungen von Kupfer und Mangan, nach den verschiedensten Mengenverhältnissen hergestellt, hat Ernest A. Lewis[7]) untersucht und daraus beiläufig den Schmelzpunkt reinen Mangans annäherungsweise zu 1300° bestimmt. Die Schmelzpunkte der Kupfer-Magnesiumlegierungen von 100 Proz. Kupfer bis herab zu 0 Proz. Kupfer hat Boudouard[8]) untersucht. Die Kurve zeigt drei Maxima und vier Minima. Die drei Maxima lassen die Existenz der Verbindungen $CuMg_2$, $CuMg$ und Cu_2Mg voraussehen. Die mechanischen Eigenschaften der Kupfer-Magnesiumlegierungen gleichen bis auf die Legierung mit 90 Proz. Kupfer den von Debray untersuchten Kupfer-Aluminiumlegierungen.

Die Kupferschmelzprobe am Lake Superior beschreibt

[1]) Electr. Review, London, **51**, 536 (1902); Berg- und hüttenm. Ztg. 1903, S. 37. — [2]) Verhandlungen 1902, S. 152—154; Chem. Zentralbl. **2**, 922—923 (1902). — [3]) Ann. de chimie et de phys. **24**, 77 f.; Berg- u. hüttenmännische Ztg. 1902, S. 267. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 267—271 (1902). — [5]) Ann. d. Physik **2**, 532 (1900). — [6]) Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **46**, 9 Seiten; Chem. Zentralbl. **2**, 1162—1163 (1902). — [7]) J. Soc. Chem. Ind. **21**. 842—844; Chem. Zentralbl. **2**, 424 (1902). — [8]) Compt. rend. de l'acad. d. sciences **135**, 794—796; Chem. Zentralbl. **2**, 1497 (1902).

Heath[1]). Während die trockene Probe in Europa an Bedeutung verloren hat, wird sie am Lake Superior noch mit Erfolg angewendet. Die Kupferbestimmung mit Cyankalium bespricht Keller[2]). Er hält sie für brauchbar in der Praxis, wo man nicht die elektrische Probe anwende, und teilt mit, in welcher Weise er sie für Erze des Buttebezirkes angewendet hat.

Die neuen Hüttenwerke der Anakonda-Kupferbergbaugesellschaft, welche die Erze von Butte verarbeitet, werden im Engineering and Mining Journal (März 1902) beschrieben[3]). Sie besitzen Aufbereitungsanstalten, Rösteinrichtungen (Mac Dougal-öfen), Flammöfen, Schachtöfen (rechteckige Öfen mit Wasserjacket), Converter und eine Brikettieranlage, in welcher der Flugstaub und Abfälle brikettiert werden, um im Schachtofen verschmolzen zu werden. Die große Anlage wurde in 19 Monaten fertig gestellt. Auch die maschinelle Einrichtung soll hervorragend sein. Erwähnenswert ist auch die neue Schmelz- und Bessemeranlage zu Rio tinto in Spanien[4]). Die amerikanischen Erfahrungen sind bei ihrem Bau berücksichtigt worden. Das Converterkupfer wird in England raffiniert. Die eigenartige Kupfergewinnung am Mount Lyell auf der Insel Tasmania beschrieb Daly[5]) in einem Vortrage zu London auf Grund von Originalmitteilungen. Die kupferarmen Pyrite werden durch Pyritschmelzen und Bessemern zugute gemacht. — Unser alter und bedeutendster deutscher Kupfererzbergbau zu Mansfeld konnte am 21. Januar 1902 der fünfzigjährigen Wiederkehr des Tages gedenken, an welchem die Mansfeldsche kupferschieferbauende Gewerkschaft durch die Vereinigung der vorherigen fünf Einzelgewerkschaften gebildet wurde[6]). Was ein Mann seinem Werke und seinem Vaterlande sein kann, zeigte Ernst Leuschner, der als Preußischer Oberbergrat und Bergamtsdirektor zu Tarnowitz im Jahre 1861 an die Spitze der Gewerkschaft trat und sie durch fast 37jährige Tätigkeit mit weitem Blick und unbeugsamer Willenskraft zu der gegenwärtigen Höhe führte.

Die Kupfergewinnung zu Ashio in Japan beschreibt Adams im Engineering Magazine[7]). Die geschwefelten Erze werden geröstet und in Schachtöfen mit Holzkohle und etwas Koks verschmolzen. Der Kupferstein wird gebessemert. Auf Celebes werden arme Kupfererze mit Holz, Koks und heißem Wind auf

---

[1]) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1902; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 593. — [2]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1901; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 430. — [3]) Auszug: Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 489—493. — [4]) Mineral Ind. 1902, S. 200; Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 137. — [5]) Daly, The Mount Lyell Copper Deposits. Schriften der Institution of Mining and Metallurgy zu London; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 281—285. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 145—147. — [7]) Ibid. 1902, S. 147—148.

Stein verschmolzen. Als Zuschlagskalkstein dienen Korallen. Der Stein wird konzentriert [1]).

Ein großer Teil des silberhaltigen gediegenen Kupfers vom Oberen See in Nordamerika wird elektrolytisch auf Kupfer und Silberschlamm verarbeitet. So werden von den Aufbereitungsprodukten der Calumet und Hekla Company gegen 60 Proz. auf den Kupferwerken zu Buffalo elektrolysiert [2]).

Nickel.

Die Nickelerzeugung auf der Erde stieg im Jahre 1901 auf 8600 Tonnen, um rund 1000 Tonnen gegen das Vorjahr. Die Erhöhung der Produktion entfällt zum Teil auf Deutschland, zum Teil auf England, zum Teil auf Nordamerika (Vereinigte Staaten und Kanada) [3]). In Kanada sind nach derselben Quelle (vom Juni 1902) neue Werke im Entstehen begriffen, so daß eine weitere Steigerung der Produktion erwartet wurde. Zur Festigung der amerikanischen Nickelinteressen ist anfangs April 1902 in New Jersey die International Nickel-Company gegründet worden. Sie ist mit einem Aktienkapital von $ 24 Millionen sowie mit $ 10 Millionen fünfprozentigen Obligationen ausgestattet und hat zunächst $ 9 Millionen Vorzugsaktien und $ 9 Millionen gewöhnliche Aktien ausgegeben, um die Kontrolle über die nachstehenden Gesellschaften zu erwerben: Canadian Copper Co., Orford Copper Co., Anglo-American Iron Co., Vermillion Manufacturing Co., American Nickel Works of Joseph Wharton, Nickel Corporation Ltd., Société minière Calédonienne. Dem Board der Gesellschaft gehören auch der United States Steel Corporation nahestehende angesehene Persönlichkeiten an [4]).

Thofehrn und St. Seine wollen Nickelrohstein in ähnlicher Weise auf Nickel verarbeiten [5]), wie sie es für Kupfer (siehe dort) vorgeschlagen haben. Das patentierte Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Siemens und Halske ist gleichfalls bereits unter „Kupfer“ erwähnt. Das Mondsche Verfahren der Nickelgewinnung, welches darin besteht, daß Nickelkarbonyl gebildet und dieses durch Hitze in Nickel und Kohlenoxyd zerlegt wird, soll zu Clydach in Wales in großem Maßstabe zur Ausführung gebracht werden [6]). Die Mondgesellschaft hat zu diesem Zwecke

[1]) Engin. a Min. Journ. 73, 522 (1902); Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902, S. 477. — [2]) Min. Ind. 10, 218 (1902); Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 138. — [3]) Frankfurter Statistik. — [4]) Ibid.; Engin. a Min. Journ., April 1902; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 296—297. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1903, S. 65, 94—95. — [6]) Mineral Ind. 10, 261 (1902); Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 140.

in der Nähe von Sudbury in Kanada Bergwerke erworben, deren Erze dort durch Verschmelzen in rechteckigen Schachtöfen und Bessemern auf Nickelkupferstein verarbeitet werden. Dieser Stein soll nach Clydach geschafft werden[1]).

Zur Gewinnung auf nassem Wege will Perron das feingemahlene rohe Nickelerz mit Schwefelammonlösung auslaugen (D. R.-P., Kl. 40a, Nr. 137006).

Bezüglich der elektrolytischen Gewinnung des Nickels aus Kupfernickelllegierungen, die aus Kupfernickelsteinen gewonnen sind, seien die Verfahren von Browne[2]) und von Ulke[2]) genannt. Erfahrungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfat und Nickelsulfat hat Wohlwill mitgeteilt[3]).

Dürre hat Bemerkungen über die neuere Metallurgie des Nickels und ihre Entwickelung veröffentlicht[4]).

Nickelerze von Sudbury in Kanada hat Dixon analysiert und ist zu der Ansicht gekommen, ein großer Teil des Nickels sei in dem dortigen Nickelpyrrhotit als Pentlandit (NiFe)S enthalten[5]). Moissan hat die Einwirkung von geschmolzenem Kalk auf Nickel und andere Metalle untersucht und gefunden, daß das Nickel durch Kalk oxydiert wird[6]). Dudley hat Nickelonickelioxyd, Ni_3O_4, auf trockenem Wege hergestellt und seine Eigenschaften untersucht[7]). Boudouard hat die Reduktion von Nickeloxyd durch Holzkohle untersucht und gefunden, daß es leicht reduzierbar ist, wenngleich nicht so leicht wie Kupferoxyd. Die Reduktion bei 550° ergab 98,3 Volumprozent CO_2 und 1,7 Volumprozent CO, diejenige bei 800° ergab 98,9 Volumprozent CO_2 und 1,1 Volumprozent CO[8]). Die erheblich höhere Reduktionstemperatur in der Praxis erklärt sich durch die eigenartige Anordnung der Reduktion. Die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds, $Ni(CO)_4$, hat Mittasch auf Anregung von Ostwald untersucht[9]). Vahlen hat die Giftwirkung des Nickelkohlenoxyds am Tierkörper untersucht. Gewöhnlich werde die Giftwirkung auf eine Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Verbindung zurückgeführt. Diese Annahme könne nicht zutreffen, weil das Bild der Vergiftung ein wesentlich anderes sei als dasjenige der Kohlenoxydgasvergiftung. Vielmehr habe das Nickelkohlenoxyd eine eigene besondere Giftwirkung[10]). Magnesiumnickellegierungen hat A. Coehn auf

[1]) Mineral Ind. 10, 493 (1902); Schnabel, a. a. O., S. 140. — [2]) Mineral Ind. 1902, S. 497; Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 140. — [3]) Borchers, Elektrometallurgie 1902, S. 285; Schnabel, a. a. O., S. 140. — [4]) Chem. Zeitschr. 2, 83 ff. — [5]) Engin. a. Min Journ. 1902; Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, S. 506. — [6]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 134, 136—142. — [7]) Chem. Zentralbl. 2, 686 (1902). — [8]) Annales de chimie et de physique 24, 77; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 268. — [9]) Zeitschr. f. phys. Chemie 40, 1—83; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 430—431. — [10]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 48, 150—161; Chem. Zentralblatt 2, 463 (1902).

nassem elektrolytischem Wege hergestellt [1]). Die Eigenschaften des Nickelamalgams, besonders seine magnetischen Eigenschaften hat Wünsche untersucht [2]).

Platin.

Die jährliche Platingewinnung der letzteren Jahre schwankte zwischen 160000 und 170000 Unzen (1 Unze = rund 30 g), wovon 150000 auf Rußland entfielen [3]).

Über das Vorkommen und die Gewinnung des Platins hielt Rainer auf Grund seines vorjährigen Aufenthaltes im mittleren Ural einen wertvollen Vortrag. Im Jahre 1822 wurde das Platin im Ural entdeckt. Das Terrain wird durch Schurfschächte untersucht. Ist die Decke nicht zu mächtig, so wird sie ganz abgetragen. Im anderen Falle baut man die Platinseifen unterirdisch ab und benutzt dabei den Schurfschacht gleich als Förderschacht. Die Grenzen der Abbauwürdigkeit sollen zwischen 0,25 und 1,11 g Gehalt in der Tonne liegen. Der durchschnittliche Platingehalt der abgebauten Seifen hat wesentlich abgenommen. Eine Erhöhung der Platingewinnung hält Rainer vorerst nicht für wahrscheinlich [4]).

Als die beiden für die Platingewinnung im Ural hauptsächlich in Betracht kommenden Gesellschaften werden bezeichnet: die russische Gesellschaft Platina und die Compagnie industrielle du Platine, Paris, letztere zu Ende des Jahres 1898 gegründet. An Platinscheidereien sollen für den Welthandel hauptsächlich in Betracht kommen: W. C. Heraeus in Hanau, Johnson Matthey u. Co. in London und Des Moutis u. Co. in Paris [5]).

Für die Anwendung des Platins hat W. C. Heraeus sich auch hüttenmännisch verdient gemacht, einmal durch die elektrischen Laboratoriumöfen mit Platinfolie (Röhrenöfen und umgestaltete Holborn-Öfen) [6]), die sich nach längerer Erfahrung des Referenten durchaus bewähren, sodann durch die Ausgestaltung der bekannten thermoelektrischen Pyrometer nach Le Chatelier-Holborn und Wien (Platin-Platinrhodium).

Die Ursache der Brüchigkeit des Platins hat Hartley zu

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 591—595; Chem. Zentralblatt 2, 725 (1902). — [2]) Ann. d. Physik 7, 116—141 (1902); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 430. — [3]) Min. Ind. 1902, S. 537. — [4]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, 307; Jahrb. d. k. k. Bergakademien zu Leoben und Przibram und der k. Bergakademie zu Schemnitz 50. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 769. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 201—203; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 294.

ermitteln gesucht, indem er Teilchen brüchigen Platindrahtes als Funkenelektroden benutzte und ihr Funkenspektrum untersuchte. Er stellte so die Abwesenheit oder nur äußerst spurenhafte Gegenwart einer großen Anzahl Elemente fest und meint, als mögliche Verunreinigungen, welche die kristallinische Struktur und die Brüchigkeit des Platins verursachen könnten, blieben bestehen Phosphor und Kohlenstoff, die spektralanalytisch kaum nachweisbar seien und die beim Aufarbeiten alten Platins in das Metall gelangt sein könnten [1]). Die Zerstäubung der Platinmetalle in hohen Temperaturen haben Holborn und Henning untersucht. Sie nahmen dünne Blechstreifen der einzelnen Platinmetalle und einiger Legierungen, wie 90 Proz. Platin + 10 Proz. Rhodium, und brachten diese durch den elektrischen Strom zum Glühen. Die Temperatur wurde mittels eines optischen Pyrometers zu gegen 1500° bestimmt. Während die meisten Metalle der Platingruppe ziemlich übereinstimmend nach ein- oder mehrstündigem Erhitzen nur geringe Gewichtsverluste aufwiesen, erfuhren Iridium und seine Legierungen eine starke Zerstäubung, die sich schon in dem auftretenden Metallnebel verriet. Dementsprechend zeigten zwei Thermoelemente aus Platin und Platiniridium nach achtstündigem elektrischem Erhitzen auf Weißglut eine Abnahme der Thermokraft um 6 bezw. 14 Proz., während die eines Thermoelementes mit Platinrhodium um $^1/_2$ Proz. stieg. Bei Erhitzung im Ofen sind die Änderungen geringer [2]). Die Diffusion von Wasserstoff durch Platin hat Winkelmann untersucht. Er kommt zu dem Schlusse, daß die Diffusion des Wasserstoffs durch glühendes Platin nicht proportional dem Druck des Gases vor sich gehe [3]).

Silber.

Die Silbergewinnung auf der Erde im Jahre 1901 ist nach Struthers [4]) gegen 1900 ein wenig gesunken. Der Silberpreis ist im Jahre 1901 gesunken [5]) und im Jahre 1902 weiter um etwa 10 Mark auf das Kilogramm gefallen, auf etwa 66 Mark zum Jahresschluß [6]).

Die Amalgamationsmethoden, besonders den Patioprozeß, mit Rücksicht auf die Vermeidung der Quecksilberverluste hat Bustamente behandelt. Er schließt mit der Hoffnung, daß der mexikanische Patioprozeß, „so wenig verstanden, so oft

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 84—89. — [2]) Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1902, S. 936—943. — [3]) Ann. d. Physik 8, 388—404 (1902). — [4]) Engin. a. Min. J., Juli 1902; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 542—545. — [5]) Frankfurter Statistik. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1903, S. 27.

unterschätzt, und so wert eines besseren Rufes und Geschickes, mehr Förderung und schuldige Anerkennung finden möge [1]).

Die Reaktionen des Ziervogelprozesses hat Bradford untersucht. Wegen der Einzelheiten der wertvollen Arbeit muß auf diese selbst verwiesen werden [2]).

Den Schmelzpunkt des Silbers haben Holborn und Day untersucht. Sie fanden ihn an der Luft nach der Drahtmethode zu 953,6°, nach der Tiegelmethode zu 954,9°, ferner unter Luftabschluß zu 961,5° [3]). Der niedrigere Schmelzpunkt an der Luft erklärt sich dadurch, daß das Silber beim Schmelzen an der Luft Sauerstoff aufnimmt. Nach anderen Methoden wurde der Schmelzpunkt des Silbers gefunden wie folgt [4]):

	Luftthermometer	Platinwiderstand	Optische Methode
In Luft	955°	955°	962°
Unter Luftabschluß	961,5°	960,7°	—

Das Spratzen trat nach den Untersuchungen von Holborn und Day nach dem Erstarren zwischen 933 und 940°, im Mittel bei 936° ein und war viel stärker, wenn das geschmolzene Metall gerührt worden war. Der Versuch, das geschmolzene Silber durch Einleiten von Sauerstoff zu sättigen und dadurch zu einem bestimmten Erstarrungspunkte zu bringen, führte nicht zum Ziele. Der Erstarrungspunkt sank zwar weiter, z. B. auf 939, 938, 942 und 938°, doch wurde keine scharfe Grenze erkannt [5]).

Mitteilungen über die Bestimmung des Silbers in den Muffelrückständen der Zinkdestillation nach den älteren Methoden und nach einer schneller auszuführenden Methode veröffentlichte Sander [6]).

Zink.

Die Gewinnung von Zink auf der Erde ist im Jahre 1901 um 29000 Tonnen, auf 507000 Tonnen gestiegen. Die Zunahme entfällt in der Hauptsache auf die Vereinigten Staaten von Nordamerika, auf Deutschland, Belgien und Holland. In den Vereinigten Staaten hat der Joplin-Minendistrikt am meisten zur Erhöhung der Produktion beigetragen. Seine Erzförderung betrug im Jahre 1894 134000 Tonnen, im Jahre 1901 232000 Tonnen. Für die Zinkerzverhüttung in den Vereinigten Staaten ist der Joladistrikt in Kansas der Hauptmittelpunkt

[1]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin., November 1901. — [2]) Ibid., Februar und Mai 1902; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, 529—531 und 539—542. — [3]) Ann. d. Physik 2, 527 ff. (1900). — [4]) Ibid. 2, 527 ff. (1900). — [5]) Ibid. 2, 530 f. (1900). — [6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 32 f.

geworden. In den letzten Jahren sind die meisten Missouri- und auch einige andere Schmelzer bestrebt gewesen, ihre Werke nach Kansas zu verlegen, wo ihnen die ausgedehnten natürlichen Gasfelder ein billiges Heizmaterial liefern [1]). Der Zinkpreis war im Jahre 1901 erheblich gefallen, im Jahre 1902 war der Markt wieder günstiger. Der durchschnittliche Mindestpreis der Londoner Freitagsnotierungen für Silesian ordinary brands war im Jahre 1902 372 Mark für die metrische Tonne gegen 341 Mark im Jahre 1901 [2]).

Von neuen Verfahren der Zinkgewinnung seien die folgenden genannt:

Der Picard-Sulman-Prozeß besteht darin, daß das geröstete Erz (Blende) mit 20 Proz. gemahlener Kokskohle gemischt und brikettiert wird. Die Briketts werden auf die übliche Weise destilliert. Sie verkoken zu zusammenhängenden Massen, welche das Blei zurückhalten sollen und die Muffelmasse vor dem Angriff schützen. Das Verfahren dürfte für manche Erze wertvoll sein können. Erze mit 25 Proz. Zink und 24 Proz. Blei sollen danach mit Erfolg bearbeitet sein. Nach der Quelle ist das Verfahren auf dem Emuwerke in Wales ausgeführt und in Cockle Creek, Neu-Südwales, eingeführt worden [3]). Die Reduktion des Zinkoxydes unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären ist von Lungwitz [4]) und von Schüphaus [5]) vorgeschlagen worden, hat aber bis jetzt noch keine Anwendung erlangt. Versuchsweise im elektrischen Ofen soll die Società Elettrometallurgica Lombarda nach einem Verfahren von Casaretti und Bertani Zink aus Zinkerzen durch Destillation gewinnen [6]). Borchers schlägt vor, gewisse Zinkerze durch Chloration in wässeriger Lösung, verbunden mit Laugerei und Elektrolyse der entwässerten Chloride, zugute zu machen. Wegen sonst noch vorgeschlagener Zinkgewinnungsverfahren mag auf Schnabel (a. a. O.) und auf Borchers' Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Düsseldorf hingewiesen werden [7]).

Einen Czermak-Spirekschen Schüttröstofen von ähnlicher Einrichtung wie die für die Röstung von Zinnobererzen mit Erfolg verwendeten Öfen dieser Art hat die English Crown Spelter Company auf ihrem Zinkerzbergbau in Oneta bei Bergamo zur Röstung ihrer Galmeierze und Waschwerksprodukte mit

---

[1]) Frankfurter Statistik. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1903, S. 30. — [3]) Engin. a Min. J., Juli 1902; Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, S. 466; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 482—484. — [4]) D. R.-P. 83571; Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 136. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 987 (1899); Schnabel, ibid. S. 136 (1903). — [6]) Min. Ind. 1902, S. 266. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 637—642.

30 bis 33 Proz. Zink in Betrieb gesetzt[1]). Ein Zinkdestillierofen von Ferraris mit 180 großen Retorten, in denen in 24 Stunden 6 bis 7 Tonnen Zinkerze verarbeitet werden, ist in Monteponi auf Sardinien mit gutem Erfolge in Betrieb genommen worden[2]).

Über das Rösten der Zinkblende sind mehrere Untersuchungen veröffentlicht worden: Sander untersuchte die Silberverluste beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden und fand sie zu 10 bis 12 Proz. des gesamten im Erze enthaltenen Silbers[3]). Sander untersuchte ferner die Bleiverflüchtigung beim Rösten bleihaltiger Zinkblenden und fand sie in fünf Fällen zu 7,88 bis 21,80 Proz.[4]). Prost und Lecocq haben den Fluorverlust beim Rösten fluorhaltiger Zinkblenden untersucht und ihn zu 31 bis 100 Proz. gefunden[5]). Wegen der Einzelheiten muß auf die Arbeit verwiesen werden. Die Verwendung der Röstgase von Blenderöstöfen (Muffelöfen) zur Herstellung von Kontaktschwefelsäure ist auf einigen Zinkhütten eingeführt worden[6]).

Untersuchungen über die Verhüttung schwerspathaltiger Zinkblenden hat Sander veröffentlicht. Er kommt zu der Ansicht, daß der Schwerspatgehalt nicht, wie mehrfach angenommen, auf ein Zurückbleiben von Zink in den Destillationsrückständen hinwirke[7]). Einen Aufsatz über die Ventilation von Zinkhütten hat Kießling veröffentlicht[8]).

Die Reduktion von Zinkoxyd durch Holzkohle hat Boudouard untersucht. Er fand, daß erst gegen 1125 bis 1150° eine regelmäßige Gasentwickelung stattfindet, und zwar enthielt das Gas im Durchschnitt dreier Versuche 99 Volumprozent CO und 1 Volumprozent CO_2[9]). Diese Zusammensetzung der Gase stimmt gut mit derjenigen überein, die Fischer früher in der Praxis fand[10]). Auch Bodländer geht in seiner Arbeit „Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktions- und Oxydationsprozesse“[11]) auf die Reduktion des Zinkoxyds ein. Die Bildungswärme von Zinkoxyd untersuchte de Forcrand[12]). Die Mikrostruktur von Zink mit kleinen, bestimmten Verunreinigungen untersuchte Lewis[13]).

---

[1]) Resoconti delle riunioni dell' associazione mineraria sarda; Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902, S. 85—86. — [2]) Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 137. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 353 f.; Berg- und hüttenm. Ztg. 1902, S. 338—339. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg, 1902, S. 561—562. — [5]) Bulletin de l'Association belge des Chimistes 16, 99—104; Chem. Zentralblatt 1902, 2, 162—163. — [6]) Schnabel, Chem.-Ztg. 1903, S. 137. — [7]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 465. — [8]) Ibid. 1902, S. 478—480. — [9]) Annales de chimie et de physique 24, 74 ff.; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 267. — [10]) Dinglers Journal 237, 387; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, S. 374. — [11]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, S. 833—843. — [12]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 134, 1426—1429; Ann. Chim Phys. 27, 26—66; Chem. Zentralbl. 2, 249—250, 883—884 (1902). — [13]) Chem. News 86, 211.

Brenn- und Explosivstoffe.

Von

C. Haeussermann.

Brennstoffe.

Neue Kalorimeter- und Pyrometerkonstruktionen sind auch im verflossenen Jahre bekannt geworden; doch läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit beurteilen, ob die betreffenden Instrumente den älteren gegenüber erhebliche Vorzüge aufweisen [1]).

Fossile Brennstoffe. Der früher hauptsächlich von seiten der Geologen erörterten Frage, aus welchen Materialien und in welcher Weise die fossilen Brennstoffe entstanden sind, ist neuerdings auch von rein chemischem Standpunkte aus näher getreten worden.

Insbesondere hat E. Donath [2]) — im Einklange mit der von v. Gümbel vertretenen Ansicht — sich entschieden dahin ausgesprochen, daß die Steinkohle nicht aus demselben Material wie die Braunkohle entstanden sein könne und daß eine nachträgliche Umwandlung von Braunkohle in Steinkohle im Hinblick auf den verschiedenen Aschengehalt, sowie auf das abweichende Verhalten dieser Substanzen beim Erhitzen ausgeschlossen sei. Auch spricht der relativ hohe Stickstoffgehalt der Steinkohle, wie auch ihre Fähigkeit, zu „backen", nach Donath dafür, daß an ihrer Bildung außer Cellulose und Stärke auch proteïnähnliche Körper, und zwar in erheblichem Maße, beteiligt sind.

Zu einer ähnlichen Anschauung gelangt auch J. F. Hoffmann [3]) namentlich auf Grund von mit Kleber, Kleie u. s. w. angestellten Versuchen; doch hält es dieser Forscher, abweichend von der allgemein herrschenden Meinung, für sehr wahrscheinlich,

---

[1]) Kalorimeter von W. Rosenheim, Zentralbl. 1902, II, S. 1169; siehe ferner W. Hempel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 422; Pyrometer von A. Job, Zentralbl. 1902, I, S. 392. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 490. — [3]) Ibid. 1902, S. 821.

daß bei der Umwandlung der organisierten Masse in Kohle in einem gewissen Stadium Selbstentzündung eingetreten sei oder daß wenigstens vorübergehend eine ziemlich hohe Temperatur im Innern der Massen geherrscht habe[1]). Daß aber die chemischen Reaktionen, welche die Zersetzung der Pflanzensubstanz einleiten, in letzter Instanz auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen sind, wird von Hoffmann ebenso bestimmt angenommen, als von Renault[2]), auf dessen, einen langen Zeitraum umfassende Studien über die den Bakterien bei der kohligen Vermoderung zufallende Rolle hier nur verwiesen werden kann.

So wertvoll aber auch alle die angezogenen Publikationen für den weiteren Ausbau bestimmter Hypothesen sind, so darf man doch nicht vergessen, daß sich der Umwandlungsprozeß, welchen das Ausgangsmaterial erfahren hat, erst dann genauer in seinen Einzelheiten verfolgen lassen wird, wenn die Natur des Endproduktes vollkommen aufgeklärt ist.

Die über die Steinkohlen im besonderen vorliegenden Publikationen haben hauptsächlich die Verbreitung und die Produktionsverhältnisse in bestimmten Ländern zum Gegenstande[3]); für weitere Kreise von Interesse dürften jedoch nur die den Tageszeitungen entnommenen Angaben sein, daß in 1902 die Steinkohlengewinnung im Deutschen Reiche rund 107 Millionen Tonnen, d. i. 1 Proz. weniger als im Vorjahre betragen hat und daß der zur Zeit tiefste Schacht der Red Jacket-Schacht der Calumet-Hecla-Grube mit 1494 m ist.

Außerdem sind Mitteilungen über ein Verfahren zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten[4]) sowie über

---

[1]) Über die Ursachen der Selbstentzündung von Steinkohlenhaufen an der Luft und die Mittel zu ihrer Verhütung hat sich H. Claassen, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1902, S. 948 ausgesprochen. — [2]) Zentralbl. 1902, I, S. 888. — Sowohl in dem Ruhr- als auch dem Saargebiet entstammenden Steinkohlen hat der Berichterstatter neuerdings das Vorkommen von Schwefel in elementarer Form nachgewiesen. — [3]) A. Sauer, Die wichtigsten Kohlenablagerungen Deutschlands mit Rücksicht auf ihre volkswirtschaftliche Bedeutung: Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1902, S. 1403; siehe ferner: Die Entwickelung des niederrheinisch-westfälischen Steinkohlenbergbaues in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Berlin, J. Springer. Angaben über die Produktionsverhältnisse im rheinisch-westfälischen Steinkohlenrevier finden sich auch in der Schrift von R. Escales, Bergbau, Hüttenwesen und Metallindustrie auf der Düsseldorfer Ausstellung. München 1902. Österreichs Kohlenproduktion in 1901: Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1278. Zusammensetzung und Heizwert der Kohlen Ungarns: Chemiker-Ztg. 1902, S. 1082. Kohlenvorkommen in Belgien: ibid. 1903, S. 12. Kohlenfelder in Rußland: Chemiker-Ztg. Repert. 1902, S. 259, in Kleinasien: ibid. 1902, S. 273. Beschaffenheit der Kohlen in den Vereinigten Staaten Nordamerikas: Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1902, S. 1906; Chemische Zeitschr. 2, 186. — [4]) Donath und Margosches, Die chemische Industrie, 25, 226.

Methoden zur Untersuchung von Grubenwettern[1]) veröffentlicht worden, auf welche aber nur verwiesen werden kann.

Über die Braunkohle[2]) ist nichts Neues zu berichten, und dasselbe gilt auch vom Torf, wenn man von einer kurzen Notiz absieht, nach welcher in einem norwegischen Etablissement eine sehr gute Torfkohle mittels elektrischer Heizung erzeugt wird[3]).

Holz. In der vor kurzem erschienenen Festschrift: Geschichte der österreichischen Land- und Forstwirtschaft und ihrer Industrien 1848 bis 1898 (Wien, M. Perles) beschreibt A. Harpf die Erzeugung von Holzschliff und Zellstoff, wobei der Verfasser die für diesen Industriezweig wichtige Apparatur an Hand von Abbildungen erläutert, während er bezüglich der Frage der Unschädlichmachung der Ablaugen der Sulfitzellstoff-Fabriken[4]) auf eine frühere Veröffentlichung verweist[5]). In der neuesten Zeit ist nun von Th. Knösel[6]) vorgeschlagen worden, diese Laugen zum Aufschließen von Thomasmehl zu verwenden und sie auf diese Weise für Düngezwecke nutzbar zu machen[6]). Ob diese, schon durch ihre Einfachheit bestechende Lösung des viel erörterten Problems den gehegten Erwartungen voll entspricht, wird sich erst zeigen, wenn sich die mit dem so gewonnenen Material anzustellenden Düngeversuche über eine längere Zeitdauer erstreckt haben.

Auch die Verarbeitung des Holzes auf pyrogene Zersetzungsprodukte ist von mehreren Seiten[7]) besprochen worden und hat insbesondere A. Mjöen[8]) die chemische Zusammensetzung des in Norwegen durch Destillation von Tannen- und Forchenspänen gewonnenen Teers sehr eingehend studiert.

Feuerungstechnik. Die Zahl der Vorrichtungen, welche die Rauchbildung beim Verfeuern von Steinkohle u. s. w. auf dem gewöhnlichen Planrost zu verhindern bezwecken, ist auch im vergangenen Jahre um einige neue vermehrt worden[9]); nach wie vor bleibt jedoch die vorhergehende Vergasung der festen Brennstoffe unstreitig das sicherste Mittel zur Verhütung der Rauch-

---

[1]) Androwsky, Zeitschrift f. angewandte Chemie 1902, S. 1089, 1138; Schreiber, Chemiker-Ztg. Repert. 1902, S. 265; Grehot, ibid. 1902, S. 1110. — [2]) Die von Hotop und Wiesenthal herausgegebene Schrift: Deutschlands Braunkohle, ihre Gewinnung, Verwertung und wirtschaftliche Bedeutung ist erst nach Abschlufs dieses Kapitels erschienen (Berlin, A. Seydel). — [3]) Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingen. 1902, S. 1958. Auf sonstige Vorrichtungen zum Verkohlen von Torf sind die D. R.-P. Nr. 128862 und 133832 erteilt worden. Gewinnung von Torffasern: D. R.-P. 127393. — [4]) Über Alkyl- und Arrylschwefelsäuren als Mittel zum Nachweis von Holzstoff im Zellstoff, siehe Chemik.-Ztg. 1902, S. 632. — [5]) Harpf, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898. S. 875, 925. — [6]) D. R.-P. Nr. 128213; siehe auch Chemik.-Ztg. 1902, S. 229; siehe ferner D. R.-P. Nr. 136322, 132224, 131108; aufserdem Chemik.-Ztg. Repert. 1902, S. 257. — [7]) Jürgensen u. Bauschlicher, Chemik.-Ztg. 1892, S. 1274; H. Fischer, ibid. 1892, S. 51. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 97. — [9]) D. R.-P. Nr. 122903, 122719; siehe ferner

plage[1]). Unter den auf die Erzeugung von Generatorgas bezüglichen Mitteilungen[2]) beanspruchen nur die von W. Hempel[3]) mit konzentriertem Sauerstoff, sogen. Lindeluft, angestellten Versuche größeres Interesse, deren Ergebnisse kurz dahin zusammengefaßt werden können, daß die mittels „Lindeluft" gewonnenen Generatorgase auffallenderweise einen relativ sehr hohen Kohlensäuregehalt aufweisen und daß es demnach notwendig sein würde, etwa mit Lindeluft zu betreibende Generatoren sehr heiß gehen zu lassen.

Kraftgase. Wenn das Halbwasser- oder Dawsongas bisher nicht in dem Maße, wie man es im Hinblick auf seine Billigkeit hätte erwarten sollen, zum Motorenbetrieb benutzt worden ist, so erklärt sich dies hauptsächlich durch die immerhin komplizierte Konstruktion, welche derartige Kraftgasanlagen besaßen. In dem neuerdings von der Gasmotorenfabrik Deutz gebauten Sauggasgenerator liegt nun ein Apparat vor, welcher bei aller Einfachheit der Form die in der Kohle aufgespeicherte Wärme in äußerst zweckmäßiger Weise in mechanische Arbeit umzusetzen erlaubt und deshalb voraussichtlich das Anwendungsgebiet des Kraftgases bedeutend erweitern wird. Da sich aber ein näheres Eingehen auf diese Neuerung im Rahmen des Jahrbuches verbietet, so wird bezüglich der Wirkungsweise dieses Generators[4]) und der auf die Herstellung von Kraftgasen erteilten Patente[5]) auf die Originalliteratur verwiesen.

Steinkohlengas und Wassergas. Über den gegenwärtigen Stand der Leuchtgasindustrie liegt ein Bericht von G. Keppeler[6]) vor, in welchem auch die übrigen mit dem Beleuchtungswesen und der Gasfeuerung zusammenhängenden Fragen eingehend erörtert werden. Zu der bereits in Band VIII dieses Jahrbuchs[7]) erwähnten Versorgung einzelner Städte mit Koksofengas an Stelle von Retortengas ist nachzutragen, daß neuerdings nähere Angaben über die Zusammensetzung des in Boston verwendeten Koksofengases gemacht worden sind[8]) und daß auch von anderer Seite[9]) beide Gasarten als annähernd gleichwertig bezeichnet werden.

Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingen. 1892, S. 1162. — [1]) Rauchreinigungsvorrichtung: D. R.-P. Nr. 127773. Über das Verhalten der Schornsteingase nach dem Verlassen des Schornsteins siehe Isaachsen, Verhandl. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1902, S. 171. Von selbständigen auf diesen Gegenstand bezüglichen Schriften sind zu nennen: Schmatolla, Rauchplage und Brennstoffverschwendung und deren Verhütung. Hannover, 1902. — Donath, Über den Zug und die Kontrolle der Dampfkesselfeuerungen. Leipzig u. Wien 1902. — Haselhoff u. Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin 1902. — [2]) Neue Vergasungsvorrichtung: D. R.-P. Nr. 132562. — [3]) Verhandl. d. Vereins z. Beförderung des Gewerbefleißes 1902, S. 242; siehe auch D. R.-P. Nr. 125938. — [4]) Zeitschrift d. Vereins Deutscher Ingen. 1902, S. 869, 1681. — [5]) D. R.-P. Nr. 130288, 130505. — [6]) Chem. Zeitschr. 2, 210, 238. — [7]) Jahrgang 1898, S. 323. — [8]) Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingen. 1902, S. 214. — [9]) Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1902, S. 543, 617; siehe ferner L. Rürup, Neuerungen in der Koksindustrie: Chem. Ztg. 1902, S. 333.

Besonderes Gewicht wird neuerdings auf die möglichst vollkommene Gewinnung des Cyans aus dem Steinkohlengas gelegt und wird in dieser Absicht das Rohgas nach dem Verfahren von Bueb im noch ammoniakhaltigen Zustande mit einer Ferrosulfatlösung gewaschen, wodurch sich das gesamte Cyan in Form einer schwer löslichen Ferrocyanammonverbindung abscheidet [1]).

Im Hinblick darauf, daß das Steinkohlengas immer weniger als direktes Beleuchtungsmaterial verwendet wird, wird schon seit längerer Zeit [2]) von verschiedenen Gastechnikern der Herabsetzung der Anforderungen an die Leuchtkraft desselben das Wort geredet. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Gases für die Glühlichtbeleuchtung genügt jedoch, wie O. Pfeiffer [3]) ausdrücklich betont hat, keinesfalls die einfache Heizwertbestimmung allein, weil für den in Rede stehenden Zweck nicht der absolute, sondern der pyrometrische Heizwert ausschlaggebend ist. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, exemplifiziert O. Pfeiffer auf das Wassergas, welches im Auerbrenner annähernd denselben Effekt hervorbringen soll, wie das Leuchtgas, trotzdem der absolute Heizwert des letzteren beinahe doppelt so groß ist, als der des ersteren [4]).

Daß sich das Wassergas mehr und mehr als ein brauchbares Mittel zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit von bestehenden Kohlengasfabriken einführt, wird auch von Gerdes [5]) unter gleichzeitiger Mitteilung von Betriebsergebnissen konstatiert und ist im Anschluß hieran noch zu erwähnen, daß V. B. Lewes ein die Verbesserung der seitherigen Arbeitsweise bezweckendes, in dem Durchleiten von Wassergas durch die Leuchtgasretorten während der Destillation bestehendes Verfahren zur Erzeugung eines geeigneten Gasgemenges ausgearbeitet hat [6]).

In Bezug auf das Gasglühlicht ist zu berichten, daß Auer den geschichtlichen Werdegang seiner Erfindung geschildert und sich bei dieser Gelegenheit auch über die mutmaßliche Wirkungsweise des Thor-Ceroxydgemenges ausgesprochen hat [7]). Nach seiner Ansicht ist für das Zustandekommen der Wirkung die Gegenwart zweier umschmelzbarer Oxyde erforderlich, wovon das eine unverändert in der Flamme bestehen bleibt, während das andere durch die Flammengase abwechselnd reduziert und oxydiert wird. Es

---

[1]) Über einen etwas davon abweichenden Modus der Cyanabscheidung siehe W. Feld, Chemik.-Ztg. Repert. 1903, S. 12. Über Cyanbestimmung in der Gasreinigungsmasse siehe Bernsheimer u. Schiff, Chemik.-Ztg. 1902, S. 227; ferner R. Schwarz, ibid. 1902, S. 874. — [2]) Dieses Jahrbuch 10, 316. — [3]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, S. 409, 684. — [4]) Ob diese Beurteilung des Wassergases nicht allzu günstig ist, mufs dahingestellt bleiben. — [5]) Journ. f. Gasbel. 1901, S. 933. — [6]) D. R.-P. Nr. 130112; Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 813. — [7]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, S. 661.

vermag jedoch ein Körperpaar nur dann ein Leuchtgemisch zu bilden, wenn der accessorische Bestandteil in mehr als einer Oxydationsstufe aufzutreten befähigt ist, wie dies außer für das Cer-Thorgemisch auch für die Mischungen von Aluminiumchromoxyd, sowie von Calcium- bezw. Strontiumuranoxyd zutrifft.

Auch Droßbach[1]) schreibt auf Grund neuerer Versuche den Flammengasen einen wesentlichen Einfluß auf das Zustandekommen der Lichtemission zu, mißt aber auch der niedrigen spez. Wärme und dem Wärmeleitungsvermögen des Oxydgemenges eine gewisse Bedeutung bei, während White und Traver[2]) sich dahin äußern, daß die Wirkung des Glühstrumpfes durch eine feste Lösung von Ceroxyd in Thoroxyd hervorgebracht werde. Auf die Ergebnisse der mikroskopischen Glühkörperuntersuchungen von Killing[3]) und von Scherrer[4]) sowie auf die Glühkörper betreffenden Patente[5]) kann hier nur verwiesen werden.

Acetylen und Karbid. Nach einem Vortrage, den Dieffenbach-Darmstadt auf der vierten Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins[6]) gehalten hat, gewinnt die Acetylenbeleuchtung, wenn auch langsam, so doch stetig an Boden und existieren zur Zeit in Deutschland 50 Zentralanlagen für Ortschaften und 18000 Einzelanlagen, deren Gesamtverbrauch an Karbid 20000 Tonnen beträgt. Von besonderer Bedeutung für die weitere Entwickelung dieses Beleuchtungsmodus ist die Beobachtung[7]), daß die Explosibilität des flüssigen oder in Aceton gelösten Acetylens durch Aufsaugen desselben in porösen Körpern — ähnlich wie beim Nitroglycerin — aufgehoben wird. Wie P. Wolff vor der genannten Versammlung ausgeführt hat, können mit Kieselguhr und komprimiertem Acetylen beschickte Rezipienten unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht zur Explosion gebracht werden und sollen derartige Apparate in England, Frankreich und Amerika bereits vielfach benutzt werden.

Mit den Verunreinigungen des technischen Acetylens und den Mitteln zu ihrer Entfernung hat sich G. Keppeler[8]) beschäftigt und insbesondere auch die Wirksamkeit der unter den Namen Heratol, Acagin, Puratylen und Frankolin in den Handel kommenden Reinigungsmassen geprüft, wobei er feststellte, daß keine derselben ihre Aufgabe in völlig befriedigender Weise erfüllt[9]).

---

[1]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, S. 819. — [2]) Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 972. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 461. — [4]) Ibid. 1902, S. 461. — [5]) D. R.-P. Nr. 129013, 129416, 130493, 132069, 132698. — [6]) Chemik.-Ztg. 1902, S. 1080; Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1116. — [7]) D. R.-P. Nr. 101204. — [8]) Habilitationsschrift. München 1902, R. Oldenbourg; im Auszug: Journ. f. Gasbel. 1902, S. 777; Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 1485; 1903, 104. — [9]) Ob das im D. R.-P. Nr. 129522 vorgeschlagene Ver-

In Bezug auf das Calciumkarbid ist in erster Linie zu berichten, daß sich Rothmund[1]) und G. Gin[2]) mit Studien über den Prozeß der Karbidbildung beschäftigt haben. Dabei hat der zuerst genannte Forscher festgestellt, daß die Bildung des Karbids bei einer Temperatur von 1620° beginnt und daß unterhalb dieser Temperatur Karbid durch Kohlenoxyd zersetzt wird, während Gin unter den Gasen, welche im Karbidofen in der Nähe der vertikalen Elektrode auftreten, freien Sauerstoff und außerdem an der Grenzfläche zwischen Karbid und Kalk Calciumdampf nachgewiesen hat.

Die Patente, welche elektrische Schmelzöfen[3]) oder die Herstellung von Karbid[4]) zum Gegenstande haben, können auf das allgemeinere Interesse keinen Anspruch machen; dagegen verdient erwähnt zu werden, daß B. Neumann[5]) im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Karbids zur Gewinnung von Schwermetallen sich ungünstig über die technische Bedeutung dieser Arbeitsweise ausgesprochen hat.

Anhang. Im Anschluß an die technischen Brenngase ist noch auf die Untersuchungen von Bunte[6]), Leypold[7]), Eitner[8]), Pellet und Jomini[9]) über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe sowie auf die Beobachtungen hinzuweisen, welche W. Hempel[10]) bei der Bestimmung des Methans durch Verbrennung und E. Meyer[11]) bei der Untersuchung der Auspuffgase von Gasmotoren gemacht haben[12]). Eine Wiedergabe des Inhalts dieser zum Teil umfangreichen Abhandlungen im Rahmen dieses Berichtes dürfte kaum gelingen.

Explosivstoffe.

Biographisches. In der Person Sir Frederick Abels ist am 6. September 1902 ein Mann dahingegangen, dessen Tätigkeit auf dem Gebiete der Explosivstoffe von außerordentlichen Erfolgen

---

fahren, das Rohacetylen vor der Einführung in den Brenner hoch zu erhitzen, eine befriedigende Reinigung bewirkt, ist mindestens fraglich. — [1]) Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 1045. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 397. — [3]) D. R.-P. Nr. 127340, 127833, 130599. — [4]) D. R.-P. Nr. 127311, 129326. — [5]) Chemik.-Ztg. 1902, S. 716; Über die Synthese von Blausäure im elektrischen Ofen und Umsetzung von atmosphärischem Stickstoff in Ammoniak: Hoyermann, ibid. 1902, S. 70, ferner: Gruzkiewicz, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 83; Rasch, ibid. 9, 162. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 157. — [7]) Ibid. 1902, S. 158. — [8]) Ibid. 1902, S. 491, 812. — [9]) Chemik.-Ztg. Repert. 1903, S. 1. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 445. — [11]) Zeitschrift d. Vereins Deutsch. Ingen. 1902, S. 948. — [12]) Im Anschluß an diese Gase ist noch zu erwähnen, dafs eine neue Zündmasse für Gase durch das D. R.-P. Nr. 124833 geschützt worden ist.

gekrönt gewesen ist. Durch seine Stellung als Chemiker des englischen Kriegsdepartements vorzugsweise auf die in Rede stehende Richtung hingewiesen, ist es Abel nicht nur gelungen, das Problem der fabrikmäßigen Herstellung lagerbeständiger Nitrocellulosen im großen zu lösen, sondern er hat auch durch die in Gemeinschaft mit Dewar gemachte Erfindung des Cordits für England ein allen billigen Anforderungen entsprechendes Kriegspulver geschaffen. Wenn neuerdings, d. i. 13 Jahre nach der Anmeldung des Abel-Dewarschen Patents, behauptet worden ist, daß Sir Hiram Maxim schon früher ein dem Cordit in Form und Zusammensetzung ähnliches Präparat in den Händen gehabt habe, so kann dies den Verdiensten Abels um die Einführung eines aus Nitroglycerin und Nitrocellulose bestehenden Geschoßtreibmittels in die Praxis keinen Abbruch tun, indem dieser etwas verspätete Versuch der Reklamation der Priorität für Maxim weder in einer entsprechenden Vorveröffentlichung, noch in dem Nachweis der offenkundigen Vorbenutzung eine Stütze findet[2]).

Von im Laufe des Berichtsjahres erschienenen selbständigen Werken oder von Publikationen, welche nicht bloß einen bestimmten Explosivstoff zum Vorwurf haben, sind zu nennen:

Ephraim, E. Die patentrechtliche Behandlung von Erfindungen der Explosivstoffindustrie nach österreichischem Patentrecht. Gewerblicher Rechtschutz und Urheberrecht, Jahrg. 7, Nr. 6.

Pictet, Raoul. Zur mechanischen Theorie der Explosivstoffe. Weimar 1902.

Daniel, E. Poudres et Explosifs. Dictionnaire des matières explosives. Paris 1902.

Bernardou, J. B. Smokeless powder, Nitrocellulose and Theory of the cellulose molecule. New York 1901.

Bichel, C. E. Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe. Berlin 1902. W. Ernst u. Sohn.

Außerdem sind periodische, die in- und ausländische Journal- und Patentliteratur umfassende Berichte von O. Guttmann in der „Chemischen Zeitschrift" erschienen und weiterhin ist auf die aus Anlaß der Gewerbe- und Industrie-Ausstellung in Düsseldorf entstandenen Publikationen aufmerksam zu machen, unter welchen die Mitteilungen im Engineering 74, 482, sowie die im Jahrgang 1902 und 1903 des Bayrischen Industrie- und Gewerbeblattes abgedruckten, ausführlichen Referate von E. Escales zu nennen sind. Gedrängte, nur die Verwendung der Sprengstoffe im Bergbau berücksichtigende Mitteilungen finden sich auch im „Glückauf" 1902, S. 717 u. a. O.

Geschoßtreibmittel. Was die rauchlosen Kriegspulver anbelangt, so nehmen die Veröffentlichungen, welche sich auf das für die Fabrikation dieser Pulver wichtigste Material, die Nitrocellulose, beziehen, einen so großen Raum ein, daß sie nur unter Verzicht auf alle Einzelheiten in diesem Bericht besprochen werden können.

---

[1]) The evolution of smokeless powder and other high explosions. Engineering 1902, S. 563. — [2]) In Maxims englischem Patent Nr. 2628 vom Jahre 1887 ist allerdings die Herstellung von Schnüren aus Sprenggelatine beschrieben; doch fehlt jeder Hinweis darauf, daß ein derartiges Produkt als Geschoßtreibmittel Verwendung finden könne.

Wie allgemein bekannt ist, trägt man die Baumwolle im losen Zustande in die Nitriersäure ein, wenngleich nicht zu bezweifeln ist, daß durch die Verwendung der Baumwolle in Strang- oder in Bandform eine gleichmäßigere Einwirkung der Säure gewährleistet werden würde. Vermutlich spielt aber die Rücksichtnahme auf die nicht unerheblichen Kosten, welche durch eine entsprechende Zurichtung des Rohstoffs verursacht werden, eine wichtige Rolle in der Praxis, und es läßt sich deshalb nicht im voraus beurteilen, ob die Form von langen dünnen Streifen, die von der Maschinenfabrik Golzern-Grimma als besonders für Nitrierzwecke geeignet empfohlen worden ist [1]), in der Folge eine größere Bedeutung erlangen wird. Dagegen kann in Bezug auf die bereits früher erwähnte Nitrierzentrifuge von Seelwig und Lange [2]) konstatiert werden, daß dieser Apparat, welcher das Nitrieren sowie das Abschleudern der Abfallsäure von dem Nitriergut in einem und demselben Behälter ohne jede Zwischenoperation ermöglicht, im In- und Auslande große Verbreitung gefunden hat.

Bis zu welchem Grade der Stickstoffgehalt sowie die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Äther-Alkohol von der Zusammensetzung und der Temperatur der Nitriersäure abhängt, ist im Laufe der letzten Jahre von G. Lunge durch sehr eingehende, in Gemeinschaft mit Weintraub und Bebie ausgeführte Untersuchungen klargestellt und jetzt in übersichtlicher Weise dargelegt worden [3]).

Ob und inwieweit sich die bei dieser Gelegenheit von Lunge durch Versetzen einer Lösung von Cellulose in Schwefelsäure mit Salpetersäure und darauf folgendes Eingießen der Mischung in Wasser erhaltenen strukturlosen und alkohollöslichen Nitrierungsprodukte für die Zwecke der Explosivstoffindustrie eignen, steht noch dahin; die auf dem gewöhnlichen Wege hergestellten Nitrocellulosen müssen aber, gleichgültig, welche Nitrierungsstufe vorliegt, nach dem Waschen im Holländer gemahlen und dann anhaltend mit heißem Wasser behandelt werden, da sich nur auf diese Weise ein vollkommen entsäuertes und haltbares Produkt erzielen läßt.

Hierdurch wird die Nitrocellulose, wie dies W. Will [4]) durch auf breiter Basis angelegte Untersuchungen über die Stabilität dieser Substanz dargetan hat, in einen „Grenzzustand" gebracht, in welchem sie — auf die Temperatur der beginnenden Zer-

---

[1]) O. Guttmann in Chem. Zeitschr. 2, 88. — [2]) Dieses Jahrb. 2, 362. — [3]) G. Lunge, Researches on Nitrocellulose. Journ. of the Amer. Chem. Soc. 33, 8; eine französische Übersetzung findet sich im Moniteur scientifique 1902, S. 361; wegen der Einwendungen, die O. Guttmann gegen die von Lunge gewählte Versuchsanordnung erhoben hat, siehe Chem. Zeitschr. I, S. 353, 371. — [4]) Mitteil. aus der Zentralstelle f. wissensch.-techn. Unters. Neubabelsberg bei Berlin. Heft 2 (1900), Heft 3 (1902).

setzung (135°) erwärmt — in gleichen Zeiten gleiche Mengen Stickstoff in Form von Stickoxyd abspaltet und keine Neigung zur Selbstzersetzung beim Aufbewahren mehr zeigt [1]).

Darüber, ob das von O. R. Schulz [2]) zur Erhöhung der Stabilität vorgeschlagene Erhitzen der gemahlenen oder gepülpten Nitrocellulose im Druckkessel auf 135° sich auch im Großbetriebe als rationell erwiesen hat, ist noch nichts verlautet; dagegen darf man wohl annehmen, daß bei dem in diesem Jahrbuch bereits erwähnten [3]) und heute allgemein üblichen Modus der schließlichen Entwässerung der für reine Nitrocellulosepulver bestimmten Pülpe mittels Alkohol auch der größte Teil der die Stabilität beeinträchtigenden Substanzen entfernt wird.

Das so vorbehandelte Material wird dann, falls es für reine Nitrocellulosepulver [4]) verwendet werden soll, im noch alkoholhaltenden Zustande behufs Gelatinierung mit Äther [5]) versetzt, geknetet und in geeignete Formen gebracht, worauf Äther und Alkohol zunächst durch Trocknen der Pulver im Vakuum [6]) und schließlich durch Kochen derselben mit Wasser verflüchtigt werden [7]).

In Bezug auf die nitroglycerinhaltenden Pulver, welche teils ohne, teils mit Zusatz von Aceton hergestellt werden, ist zu berichten, daß man neuerdings den bisher gegen 60 Proz. betragenden Gehalt des Cordits an Nitroglycerin erheblich herabgesetzt hat, um die durch die hohe Explosionstemperatur bedingte rasche Korrosion der Schußwaffen hintan zu halten [8]).

---

[1]) Über Stabilitätsproben siehe Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 167, 540. — [2]) D. R.-P. Nr. 133954. — [3]) Bd. 7, S. 301. — [4]) Derartige Nitrocellulose enthält zwischen 12,6 bis 13 Proz. Stickstoff und wird entweder direkt durch Behandeln der Baumwolle mit geeigneter Nitriersäure oder aber durch Vermengen mit Kollodiumwolle (12,1 bis 12,5 Proz. N) mit höher nitriertem Material in solchem Verhältnis gewonnen, daß die Mischung mindestens 25 Proz. in Alkoholäther lösliche Produkte enthält. — [5]) Ost, Lehrbuch d. chem. Technol., 4. Aufl. Hannover 1901. Von der früher gebräuchlichen Gelatinierung mittels Essigäther oder Aceton ist man wohl allgemein abgekommen, weil diese Vehikel aus dem fertigen Produkt selbst durch tagelanges Erhitzen im Vakuum nicht vollständig ausgetrieben werden können. — [6]) Ob das von Gathmann (Chem. Zeitschr. II, S. 89) vorgeschlagene Trocknen von vermittelst Aceton, Essigäther u. s. w. hergestellten Pulvern in einer Atmosphäre, welche kleine Mengen des angewandten Gelatinierungsmittels in Dampfform enthält, rascher zum Ziele führt, als das Trocknen im Vakuum, muß dahin gestellt bleiben. Die Gelatinierung mittels Äther bei sehr niedriger Temperatur nach dem D. R.-P. 127143 oder mittels Nitrostärke in der Wärme (nach dem D. R.-P. 130523) dürfte vermutlich in der Praxis auf große Schwierigkeiten stoßen. — [7]) Daß auch das von der Marine der Vereinigten Staaten benutzte Pulver auf diese Weise hergestellt wird, geht aus einer Bemerkung von O. Guttmann, Chem. Zeitschr. 1, 605 und aus Engineering 73, 249 hervor. — [8]) O. Guttmann in Chem. Zeitschr. 2, 88. Die zur Herstellung von Cordit bestimmten Pulvermassen erhalten eine Zugabe von einigen Prozenten Vaseline, um dem nachteiligen Einfluß der Ver-

Um die Geschwindigkeit der Verbrennung zu regulieren, verarbeitet man die Pulvermassen, gleichgültig, ob sie Nitroglycerin enthalten oder nicht, zu Blättchen, Würfeln, Drähten, Röhren oder Bändern, deren Abmessungen sich nach der Größe des Kalibers richten [1]); neuerdings sucht man die Geschwindigkeit durch weitergehende Veränderung der Brennfläche noch wirksamer zu beeinflussen und ist, hiervon ausgehend, empfohlen worden, den Pulvern die Form von gewellten Cylindern, von Spänen, von Zungen [2]), von Kämmen [3]) und von Stangen mit durch Aussparungen durchbrochenen Längskanälen [4]) zu geben. Derartige komplizierte Gebilde scheinen sich speziell in den Vereinigten Staaten von Nordamerika einbürgern zu wollen; ob sie auch anderweitig zur Einführung gelangen werden, muß dahingestellt bleiben [5]).

Über die Verwendung der Nitrocellulose zur Fabrikation von Celluloid siehe L. E. Andes, Chemik.-Ztg. 1902, S. 475; außer den dort genannten Ersatzmitteln für Kampfer sind neuerdings noch Acetyldiphenylamin (D. R.-P. 132371), Dichlorbenzol (D. R.-P. 128956) und Kaseïn [Amer. Pat. 700471 (1902)] vorgeschlagen worden.

In Bezug auf Pulver anderer Art ist erwähnenswert, daß nach einer Notiz in der Chemischen Industrie [6]) Schwarzpulver vorläufig immer noch in erheblichen Quantitäten als Jagd- und Scheibenpulver Verwendung findet.

Sprengstoffe. In Form von Preßkörpern, wie sie durch starkes Komprimieren der gepülpten Masse erhalten werden [7]), findet die hoch nitrierte Cellulose auch heute noch, vermutlich aber nur als Material für Torpedofüllungen, Verwendung und erscheint sie hierfür wegen ihres mäßig hohen spezifischen Gewichts und ihrer Unveränderlichkeit durch Wasser geeigneter, als die Pikrinsäure.

Trotzdem in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten neue Verfahren zur Herstellung dieses Sprengstoffs vorgeschlagen worden sind [8]), so wird doch bis jetzt noch die weitaus größte Menge

---

brennungsgase entgegenzuwirken, während die reinen Nitrocellulosepulver stets mehr oder weniger große Mengen von Kampfer enthalten, wodurch der Verbrennungsmodus beeinflußt wird. — [1]) Ursprünglich suchte man die Geschwindigkeit der Verbrennung nitroglycerinhaltender Pulver nur durch eine entsprechende Zusammensetzung der Pulvermasse zu regulieren und hat man in dieser Absicht den Massen die verschiedenartigsten Substanzen inkorporiert. Franz. Pat. 185179 vom Jahre 1887. (Engl. Pat. 1471 vom Jahre 1888, 4477, 4479 vom Jahre 1889) u. s. w. — [2]) D. R.-P. 113293. — [3]) D. R.-P. 129328. — [4]) D. R.-P. 135102. — [5]) Ausführliche Mitteilungen über perforierte Pulver finden sich in Engineering 73, 609. — [6]) Chem. Ind. 1902, S. 473. — [7]) Neue Vorrichtungen zur Herstellung von Preßkörpern aus feuchter Schießwolle sind in den D. R.-P. 125101, 126974 und 129329 beschrieben worden, während eine längere Zeit hindurch erprobte Presse liegender Konstruktion in Engineering 73, 610 abgebildet ist. — [8]) Das im

desselben wie früher, nämlich durch Behandeln von 1 Tl. Phenol mit etwa 6 Tln. Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew., Eintragen des Sulfosäuregemisches in 7,5 Tle. kalt gehaltene Salpetersäure von 1,38 spez. Gew. und darauf folgendes Erwärmen bis zum Aufhören der Gasentwickelung erzeugt [1]).

Außer als Granatfüllung und als Sprengmunition für Pioniere wird die Pikrinsäure neuerdings auch gelegentlich zu Sprengarbeiten in der Civiltechnik mit gutem Erfolge benutzt [2]), und es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser gefahrlos zu handhabende Nitrokörper in der Folge dem zwar billigeren, aber immerhin viel gefährlicheren Guhrdynamit, wenigstens bei Arbeiten über Tag, häufiger vorgezogen werden wird.

Was die nitroglycerinhaltenden Sprengpräparate anbelangt, so haben sich die hochprozentigen Marken, wie Guhrdynamit, Gelatinedynamit [3]), Sprenggelatine [4]), Sprenggummi u. s. w. bei Arbeiten in sehr hartem Gestein allen sonstigen Mischungen weit überlegen erwiesen; außerdem bildet das Nitroglycerin bekanntlich auch einen wesentlichen Bestandteil gewisser Sicherheitssprengstoffe, welche unter der Bezeichnung: Gélignit [5]), Grisoutine [6]), Kohlenkarbonit, Ammonkarbonit [7]) u. s. w. in den Handel gebracht und in sehr beträchtlichen Quantitäten im Kohlenbergbau verwendet werden.

Die nitroglycerinfreien Ammonsalpetersprengstoffe, von welchen gleichfalls eine große Anzahl von Marken existiert, stehen im allgemeinen den vorgenannten an Sprengkraft etwas nach [8]); um die

---

vorigen Jahrgange S. 317, Fußnote 7 erwähnte Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure ist erloschen. — [1]) Wie neuerdings wiederum erwähnt wird — Engineering **73**, 609, 677, 743 (u. 645) — hat Sprengel bereits im Jahre 1871 und 1873 auf die Brauchbarkeit der Pikrinsäure als Sprengstoff hingewiesen. Nähere Angaben über die mutmaßliche Ursache der in der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron im Jahre 1901 erfolgten Explosion von Pikrinsäure finden sich in der Chem. Ind. 1902, S. 433. — [2]) Ein Bericht über die Sprengung eines Fabrikschornsteins mittels Pikrinsäure ist in der Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingen. 1902, S. 433 enthalten. — [3]) Gelatinedynamit wird neuerdings dem Guhrdynamit vielfach vorgezogen. — [4]) Besonders große Mengen von Sprenggelatine werden in Südafrika konsumiert, während von diesem Präparat wegen seines hohen Preises anderweitig weniger Gebrauch gemacht wird. — [5]) Die Gélignite enthalten, wie die Gelatinedynamite, 50 bis 60 Proz. Nitroglycerin neben Nitrocellulose, Salpeter und Holzmehl. — [6]) Zusammensetzung einer neueren Grisoutineprobe siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 156. — [7]) Der Gehalt der von der Sprengstoff-Aktiengesellschaft Karbonit in Hamburg seit 1887 erzeugten Kohlen- bezw. Ammonkarbonite an Nitroglycerin schwankt zwischen 3,8 bis 30 Proz., außerdem enthalten die Karbonite neben Mehl u. s. w. noch Kali- oder Natron- bezw. Ammonsalpeter. Zum Zwecke der Aufhebung der Hygroskopizität des Ammonnitrats werden die Ammonkarbonitpatronen nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 129481 mit verkleistertem Mehl umhüllt. — [8]) Zur Herstellung derartiger Sprengstoffmischungen sind neuerdings (D. R.-P. Nr. 129284 Apparate vorgeschlagen

Sprengkraft derartiger Präparate unbeschadet ihrer Wettersicherheit zu erhöhen, ist ein Zusatz von Aluminiumpikrat oder -nitrokresylat vorgeschlagen worden[1]). Inwieweit sich derartige Mischungen in der Praxis bewährt haben, entzieht sich vorläufig der öffentlichen Kenntnis.

Daß der Grad der Sicherheit eines Sprengstoffs außer von der Explosionstemperatur, sowie von dem Druck der Gase auch von der Geschwindigkeit der Zersetzung abhängt und daß jeder sogen. Sicherheitssprengstoff, sofern nur ein bestimmtes Mindestgewicht desselben zur Explosion gelangt, in Schlagwetter führenden Gruben Veranlassung zu Explosionen geben kann, ist bereits durch frühere Beobachtungen in Versuchsstrecken dargetan und neuerdings wiederum betont worden[2]). Mit Rücksicht darauf, daß sich explosible Gasgemenge bei diesbezüglichen Versuchen besonders empfindlich gegen die von detonierendem Schwarzpulver ausgehende Flamme erwiesen hatten, ist dann die Verwendung des Schwarzpulvers als Sprengmittel in Kohlengruben von seiten der Behörden da und dort gänzlich untersagt worden und es steht zu erwarten, daß dieses Verbot im Laufe der Zeit verallgemeinert wird.

Damit ist jedoch das Schicksal des alten Schwarzpulvers noch nicht besiegelt; für gewisse Zwecke, wie Schrapnellfüllungen, Zündungen u. s. w. hat sich die Salpeter-Kohlen-Schwefelmischung bislang als unentbehrlich erwiesen und sie wird wohl auch in der nächsten Zukunft nicht durch ein anderes, gleichwertiges Präparat ersetzt werden.

Über Chloratsprengstoffe liegen neue Mitteilungen von Belang nicht vor[3]); dagegen wird bezüglich des Oxyliquits berichtet, daß die Resultate, welche beim Bau des Simplontunnels mit flüssiger Luft und Kohlenpulver oder Paraffin als Sprengstoff erzielt wurden, nicht günstig ausgefallen sind, indem ein Teil der flüssigen Luft beim Transport verdampfte und viele Arbeiter infolge Einatmens kohlenoxydreicher Schwaden erkrankten. Die Bauleitung hat deshalb die Versuche eingestellt: trotzdem gibt sie der Ansicht Ausdruck, daß Oxyliquit sich vorzüglich zu Sprengzwecken eignet, sobald erst die Frage der richtigen Mischung gelöst sein wird[4]).

Zündhölzer. Das für das Deutsche Reich in naher Aussicht stehende Verbot[5]) der Benutzung weißen oder gelben

---

worden, welche das Mischen der Materialien, das Erwärmen, das Trocknen und das Zerkleinern der Massen, ohne umzutransportieren, ermöglichen. — [1]) D. R.-P. 131166. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 118, 119. — [3]) Auf die Zusammensetzung einzelner Chloratmischungen bezügliche Angaben finden sich in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 155. — [4]) Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingen. 1902, S. 1731. — [5]) In Dänemark, in der Schweiz, in Frankreich und in England besteht ein derartiges Verbot bereits.

Phosphors bei der Fabrikation von Zündhölzern hat vielfach zu Meinungsäußerungen Anlaß gegeben. Die namentlich von W. Jettel[1]) gegen die Zweckmäßigkeit dieses Verbots geltend gemachten Bedenken sind neuerdings von G. Lunge[2]) als übertrieben bezeichnet worden, und auf Grund der Ausführungen Lunges darf man sich wohl der Hoffnung hingeben, daß die vorgesehene, das relativ ungefährliche Phosphorsulfid an Stelle von Phosphor enthaltende Zündmasse[3]) außer der Beseitigung der Nekrose für die Zündholzarbeiter auch die Verringerung der Vergiftungs- und der Feuersgefahr für die Allgemeinheit zur Folge haben wird.

---

[1]) Chem.-Ztg, 1903, S. 51, 163. — [2]) Ibid. 1903, S. 115, 166. — [3]) Über die Prüfung derartiger Zündmassen siehe Chem.-Ztg. 1902, S. 978.

Anorganisch-chemische Grofsindustrie.

Von

F. Quincke.

Die Technik der Säuren und Alkalien pflegte man bis vor einem Jahrzehnt im Anschluß an die Le Blanc-Sodaindustrie, deren weites Gebiet die Methoden dieser Fabrikationen alle berührten, zu betrachten. Seit den siebziger Jahren hat die Ammoniaksoda in raschem Siegeslaufe andere Wege für das einstige Hauptprodukt der Le Blanc-Werke gewiesen; danach ist die Elektrolyse in ihr Gebiet eingebrochen. Jetzt, nachdem die Ausbreitung dieser, namentlich der hohen Preise des elektrischen Stromes wegen, zum Stillstand gekommen, wendet sich die Aufmerksamkeit vorzüglich den katalytischen oder Kontaktverfahren [1]) zu, die neben dem älteren Deacon-Chlor seit den 90er Jahren im Anhydridprozeß der Badischen Anilin- und Sodafabrik glänzende Erfolge errungen haben. Am deutlichsten dokumentiert sich die Wendung des Interesses durch den Übergang der „Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft" in eine „Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie", während anderseits in Amerika die Zeitschrift „Electrochemical Industry" und in London eine „Society of Electrochemists and Metallurgists" neu gegründet wurden.

Biographisches. Die Erinnerung an die Entwickelung, welche die Großindustrie genommen hat, wird durch das Hinscheiden zweier Männer besonders wachgerufen, deren Wirken den älteren Verfahren gewidmet war: am 1. Mai ist John Glover [2]), dem der Bleikammerprozeß die Einführung des Denitrier- und Konzentrationsturmes verdankt, gestorben; am 23. Juni folgte ihm Robert Hasenclever [3]), der unentwegt und mit stetem, sicherem

---

[1]) Convoy, Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 302; Bodenstein, Chem.-Ztg. 26, 1875. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 594. — [3]) Zeitschr. d. Ingen. 1902, S. 1097; Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 797.

Erfolge die Fabrikationen der Le Blanc-Industrie in der Chemischen Fabrik Rhenania aufrecht zu halten und zu vervollkommnen verstanden hat. Einen weiteren Verlust brachte der Tod von J. Carl F. Stahlschmidt[1]), dessen Publikationen und Wirken den Fragen der anorganischen Industrien galten.

Literatur. Von zusammenfassenden Besprechungen sind die seit 1898 vorzüglichen, jährlichen Berichte der amerikanischen „Mineral Industry[2])“ über Schwefelsäure, Soda, Elektrochemie u. s. w. anzuführen und die hervorragende Schilderung der Elektrochemie auf der Pariser Ausstellung, welche Brochet[3]) gegeben hat. Den Blick auf die veränderten Wege der Großindustrie lenkt noch besonders die Festschrift zurück, die O. N. Witt[4]) zum 25jährigen Bestehen des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands verfaßte und die gerade die anorganischen Produkte fesselnd schildert. Witt versucht, die Industrie der Salze, Säuren und Alkalien nach den einzelnen Fabrikaten zu gruppieren: 1. Alkalichloride, 2. Elektrolyse derselben, 3. Chlorate, 4. Alkalimetalle, 5. Schwefelsäure, 6. Salpetersäure, 7. Le Blanc-Prozeß, 8. Ammoniaksoda, 9. Düngestoffe, 10. Aluminiumverbindungen, 11. Sonstiges, 12. Komprimierte Gase. Dieser ersten Abteilung folgen dann, entsprechend der Einteilung auf der Pariser Weltausstellung, acht gesonderte Gruppen anorganischer Präparate, wie Brom, Sulfite, Borax, Cyan, Metallsalze, während Wasserstoffsuperoxyd, Flußsäure, Chromsalze vorher unter Sonstigem der Großindustrie rangieren.

Eine konsequente Einteilung des Gebiets nach Art der angewandten Verfahren läßt sich leider nicht durchführen; schon die fabrikatorischen und kaufmännischen Erfolge zwingen dazu, die verschiedensten Prozesse stets mit Rücksicht auf das erzeugte Produkt zu betrachten. Dadurch ergibt sich immer eine wenig systematische Gruppierung, welche man vielleicht am besten

1. mit der Schwefelsäure und ihren beiden Herstellungswegen, dem Kammerprozeß und dem Kontaktverfahren, beginnen läßt. Es folgt

2. die Gruppe der Soda mit der Ammoniaksoda- und der Le Blanc-Fabrikation, denen sich

3. die Betrachtung der kaustischen Alkalien, der Elektrolyse der Chloride direkt anschließt. Ein besonderes Gebiet umfaßt

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 977. — [2]) The Mineral Industry von Rothwell und Struthers, New York und London. — [3]) A. Brochet, Electrochimie, Electrometallurgie; 12. Bd. von L'Electricité à l'Exposition de 1900. Paris, Dunod, 1902. — [4]) O. N. Witt, Die chem. Ind. des Deutschen Reiches im Beginn des 20. Jahrhunderts. Berlin, Gärtner, 1902.

4. die **Stassfurter Kaliindustrie**, die sich, ebenso wie die Soda,

5. mit der **Sulfat-, Salzsäure- und Chlordarstellung** berührt. Seit mehreren Jahren tritt

6. die **Salpetersäure**, der sich die Nitrite anschließen, zugleich mit den Fragen einer genügenden Erzeugung von Ammoniak- und Cyanverbindungen in den Vordergrund des Interesses. Als Schlußgruppe der größeren Industrien würde

7. die **Düngerfabrikation** folgen, während

8. die mehr **präparativen Fabrikationen**, wie Tonerde-, Chrom-, Mangan-, Borsäureverbindungen, Natrium, Barytprodukte und so fort, die vorletzte und endlich

9. die chemisch-technologischen Beziehungen der Glaserzeugung und der **keramischen** Industrien die Schlußgruppe bilden.

Schwefelsäure. A. Erzöfen. Der Pyrit liefert noch immer die Hauptmenge des zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Schwefels. Trotz der mangelhaften Preise, welche der dabei erhaltene Eisenabbrand in den Hohofenwerken erzielt, stellt er sich an den meisten Orten billiger, als der Rohschwefel; nach den verschiedensten Berichten scheint in Amerika eine direkte Verarbeitung von Schwefel auf Schwefelsäure noch zu bestehen, während der Abfallschwefel aus Sodarückständen, Barytverarbeitung und dergleichen meist als solcher in den Handel kommt.

Am vorteilhaftesten stellt sich die Abröstung naturgemäß bei Erzen, wie Zinkblenden, Kupferkiesen, deren Metall einen höheren Wert hat; freilich erscheint dies Ausgangsmaterial oft nur darum so billig, weil die alte Gewohnheit, den Gesamtpreis des Erzes auf das Metall zu verrechnen und den Schwefel gar nicht oder zu niedrig zu bewerten, sich aus der Zeit, wo die entstehenden schwefligsauren Gase in die freie Luft gingen, erhalten hat.

In den Ofenkonstruktionen sind prinzipielle Neuheiten nicht zu verzeichnen. Die Handarbeit hatte man schon länger durch Chargierung aus Schienenwagen von der Ofendecke aus vermindert; aber erst bei den neusten Öfen wird auch der Abbrand direkt in Kippwagen gezogen, indem sie in einem Tunnel an Trichter, welche unter den einzelnen Ofenabteilungen angebracht sind, anfahren. Weiter wird die Arbeit am Grobkies dadurch erleichtert, daß man die Ofentiefe, d. h. den Abstand zwischen Rost und Arbeitsöffnung, meist auf einen halben Meter verringert; in Amerika[1]) scheint man allerdings noch die tieferen Öfen mit zwei Bearbeitungstüren übereinander vorzuziehen.

Die gleichmäßigere Abröstung hat schon lange — trotz der

---

[1]) Min. Ind. 1898, p. 667.

steigenden Zerkleinerungskosten und der schwerer zu haltenden Wärme — auf die Vorteile der Feinkiesöfen hingewiesen. Der Herreshof-Ofen [1]), bei dem die mechanischen wagrechten Rührer das Erz konzentrisch und exzentrisch von einer Etage auf die nächste bringen, verbreitet sich in Amerika und Europa immer mehr. Nachteilig ist bei dem Feinkies die größere Schwierigkeit des Flugstaubes und die für Hohöfen unbequeme Form des Abbrandes; dagegen lassen sich Beimengungen von Kupfer und Zink aus solchem Abbrand leichter und mit Gewinn auslaugen, wo dann durch folgendes Brikettieren ein sehr gleichförmiges Beschickungsmaterial für den Hohofen zu erhalten ist.

B. Kammerprozeß. Während eine ganze Anzahl von Stimmen laut wurden, die den ehrwürdigen Bleikammern einen schleunigen Untergang durch die Anhydridfabrikation weissagten, hatte die Technik geräuschlos, aber in allen Ländern an der praktischen Ausbildung dieses Verfahrens, über dessen Theorie wir heute noch so wenig im klaren sind, gearbeitet. Schon die Möglichkeit, mit wenig Aufsicht und wenig Arbeitern, ohne modernere Maschinen und Apparate, mit dem so einfach zu bearbeitenden Blei, mit beliebigen, unreinen Gasen und endlich mit verhältnismäßig kleinen Anlagen zu arbeiten, mußte das alte Verfahren für die mannigfachsten Verhältnisse noch rentabel erscheinen lassen. Lüty und Niedenführ [2]) nehmen denn auch an, daß erst für 97 proz. Säure der Kontaktprozeß regelmäßig günstiger sein müsse.

Die Fortschritte der Kammerbetriebe bestehen vor allem in einer besseren Ausnutzung der Anlagen. Die Glover werden höher gebaut und besser gefüllt (in Amerika [3]) mit Volvic-Lava und Quarzkieseln, bei uns mit säurefesten Ziegeln); sie denitrieren ohne Ausnahme auf 0,02 Proz. Nitrose, liefern durch das weniger angreifbare Füllmaterial eine reinere Säure und konzentrieren, bei genügender Höhe oder durch Parallelschaltung zweier Glover auf ein System, die gesamte produzierte Kammersäure auf 60 oder in Amerika sogar auf 62 bis 63°.

Die Kammern arbeiten gleichmäßiger und mit höherer Produktion durch Einführung von Kaminzug, der automatisch reguliert wird, oder noch besser von Ventilatoren, die in den Kammern geringen Überdruck erzeugen. Die Ventilatoren sind nach Mühlhäusser [4]) zuerst 1878 von Hagen in Halsbrücke, dann Mitte der 80er Jahre nach Falding [5]) bei Matthiesen und Hegeler in Illinois eingeführt worden.

In Amerika sollen pro Kubikmeter Kammerraum $1^1/_2$ Kilo

[1]) Siehe dieses Jahrb. 11, 320. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 242. — [3]) Min. Ind. 1899, p. 573, 585. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 672. — [5]) Min. Ind. 1900, p. 620.

Schwefel verbrannt werden, während man früher $^1/_2$ Kilo als günstigste Arbeit betrachtete. Freilich müssen in diesem Fall große Zwischentürme (nach dem Lungeschen Prinzip) eingeschaltet sein, welche hauptsächlich die Niederschlagung der Schwefelsäurenebel und die Durchmischung der Gase zu begünstigen scheinen; daneben wird auch Wasserkühlung angewandt. Für die Meyerschen Tangentialkammern, die in Baltimore errichtet sind, gibt Falding[1]) ebenfalls eine so hohe Leistung an. Natürlich wächst bei dieser intensiven Produktion der Salpeterverbrauch und der Kammerverschleiß, während anderseits die Dauer der vorsichtiger betriebenen europäischen Systeme auf 15 Jahre gestiegen ist. Von der Innehaltung eines Temperaturoptimums und einer ausgedehnten Wasserkühlung verspricht sich Th. Meyer[2]) besondere Erfolge.

Die merkwürdige Erscheinung, daß bei dem Kammerprozesse ein so unverhältnismäßiger Raum für eine Tagesproduktion von wenigen Kilo notwendig ist, harrt noch ebenso eines unumstößlichen Beweises, wie die ziemlich allgemein benutzte Lungesche Deutung der Reaktionen durch Bildung und Spaltung der Nitrosylschwefelsäure. Die schöne Übereinstimmung, welche die glänzende Reihe der Knietschschen[3]) Ausarbeitungen beim Anhydridverfahren mit der modernen Auffassung der Gleichgewichte chemischer Systeme zeigte, haben Löw[4]), Th. Meyer[5]) und Riedel[6]) verleitet, das Guldberg-Waagesche Gesetz für den Kammerprozeß zu verwerten. Mit Lunge[7]), Lorenz, Haagn[8]) hat sich hierüber eine lange Diskussion entsponnen, deren wichtigste, allgemeine Folgerung ist, daß bei technischen Prozessen zuerst das Vorhandensein der Bedingungen, unter welchen die Sätze der chemischen Statik und Dynamik anzuwenden sind, festgestellt sein muß. In der Bleikammer ist bei der Bildung der Schwefelsäure an ein homogenes, in seiner Reaktion umkehrbares System keinenfalls zu denken, da die entstehende Schwefelsäure kondensiert ausscheidet; die Wirkung der sich regenerierenden Nitrose kann man als katalytische auffassen, aber eine umkehrbare Reaktion würde sich vielleicht in der Umsetzung zwischen Nitrose und Sauerstoff, bei der die Schwefelsäure ausscheidet, aber sicher nicht zwischen schwefliger Säure und Sauerstoff finden lassen.

Die Konzentration der dünnen Säuren hat durch die Leichtigkeit, mit welcher das Anhydridverfahren jede Stärke herstellen läßt, besondere Bedeutung erhalten. Interessant ist die amerikanische Arbeitsweise von Herreshof und Falding[9]), bei der

---

[1]) Min. Ind. 1900, p. 620; 1901, p. 602. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1245. — [3]) Berl. Ber. 34, 4069 u. ff. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 338. — [5]) Ibid. 14, 1245; 15, 278. — [6]) Ibid. 15, 462, 858. — [7]) Ibid. 15, 145, 581, 931. — [8]) Ibid. 15, 583, 1135. — [9]) Min. Ind. 1899, p. 585.

die heiße Säure der Glovertürme mit 62 bis sogar 66° zuerst in Platinschalen oder direkt in gußeiserne Destillationskessel, die nur wenig Kohle erfordern sollen, fließt. Die Verunreinigungen bleiben als Bodensatz im Kessel, reine Säure destilliert ab. Auch in Europa bürgert sich die Verwendung von Gußkesseln zur Erzielung einer Säure von 93 bis 97 Proz. ein, während bis 80 Proz. Bleipfannen und dann Platinschalen bis 93 Proz. vorzuziehen sind. Das Kesslersche Oberfeuerverfahren für reine, hochkonzentrierte Säuren scheint sich an verschiedenen Orten zu bewähren.

C. Kontaktprozeß. Den Vorsprung, welchen die Badische Anilin- und Sodafabrik mit ihrem bis ins einzelnste ausgearbeiteten Verfahren und ihrer enormen Produktion von über 100000 tons im Jahre erlangt hat, bemühen sich andere Fabriken, die in ähnlicher Weise Platin als Kontaktsubstanz benutzen, einzuholen. Einrichtungen sowohl von Grillo, wie von den Höchster Farbwerken sind bei diesen Firmen selbst und bei einer Reihe von Lizenznehmern in Betrieb. Der Fortschritt dagegen, welchen Pierron und die Société Anhydre zu machen glaubten, indem sie die Röstgase in Kieselguhr auffingen und aus dieser dann reine schweflige Säure entwickelten, scheint sich schwer zu einer größeren Anlage durchzukämpfen.

Von anderen Kontaktmaterialien ist nur Eisenoxyd vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim [1]) für die erste Umsetzung der Gase in Betrieb gebracht, die Restumsetzung soll nach Filtration durch eine trockne Asbest- oder Bimssteinschicht mit Platin vorgenommen werden. Während Arsen die katalytischen Eigenschaften des Platins so vergiftet, daß Grillo das Kontaktmaterial durch Chlor, die Höchster Farbwerke [2]) es durch Wasserdampf regenerieren zu müssen glauben, haben Lunge u. Pollit [3]) für Eisenoxyd merkwürdigerweise eine Vermehrung der Wirksamkeit durch Gehalt an Arsen feststellen können. Der Vorschlag de Haens [4]), Vanadinverbindungen als Kontaktsubstanz zu nehmen, erinnert an Roscoes alte Versuche über die Sauerstoffübertragung der Vanadinsäure, sowie an ihre Verwendung bei der Anilinschwarzbildung.

Die Patente dieses Gebietes bewegen sich hauptsächlich in zwei Richtungen: einmal sucht man den Gang und die Wärme der Gase noch vollkommener auszunutzen, um an den Kontaktöfen ein bequemes und sicheres Arbeiten zu bewirken; wesentlich Neues ist aber in den Vorschlägen von Wenmäkers [5]), Tentelew [6]) und anderen nicht zu finden. Ein anderer, vielleicht fruchtbringender

[1]) D. R.-P. 136134 von 1899. — [2]) D. R.-P. 135887 von 1902. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 1105. — [4]) D. R.-P. 128616 von 1900. — [5]) Engl. Pat. 19902 von 1901. — [6]) D. P. Anm. Kl. 12, G. 15733 von 1901.

Gedanke[1]) schließt sich an Erwägungen an, die der Betrachtung des Gleichgewichtes entstammen, welches bei der Reaktion



$$SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$$

naturgemäß vor vollendeter Umsetzung sich einstellen muß. Während Knietsch zuerst einen Vorteil des Platins im rasch erzielten Maximum der Reaktion sah, zeigt die weitere Überlegung, daß die unzersetzten Prozente der schwefligen Säure weniger vom Gesamtschwefel ausmachen werden, wenn in einem ersten Apparat die Umsetzung nur teilweise vor sich geht und der Rest in einer zweiten Operation seinerseits bis auf denselben proportionalen Bruchteil oxydiert wird. Das Gleichgewicht würde sich dann unter sonst ähnlichen Bedingungen bei einer Menge von a Proz. unzersetzten Restgases (gegen vorher a Proz. unzersetzten Gesamtgases) einstellen. Die Vorschläge, welche ja eine gewisse Analogie mit dem Verfahren des Mannheimer Vereins haben, können aber naturgemäß nur von Erfolg sein, wenn entweder ein Teil des gebildeten SO_3 entfernt oder neuer Sauerstoff zugefügt oder die Verhältnisse des Kontaktofens geändert sind.

Die chemische Dynamik des Anhydridprozesses beleuchten Sackur[2]), Keppeler[3]) und Brode[4]) im Anschluß an Knietschs Arbeiten. Besonders hebt Sackur hervor, daß die Steigerung der Schwefelsäureausbeute bei Verdünnung mit sauerstoffhaltigem Gase ebenso wie eine Verminderung bei Hinzufügung indifferenten Gases aus dem Massenwirkungsgesetz folge. Für die von der Badischen Fabrik als bestes Absorptionsmittel des SO_3 empfohlene 97 bis 98 proz.[5]) Schwefelsäure versucht er die Erklärung zu geben, daß in ihr die Dissoziation



$$2\,H_2SO_4 = H_2SO_4 \cdot H_2O + SO_3$$

nicht mehr möglich sei, also kein SO_3 entweichen und ebenso kein Wasser das SO_3 polymerisieren könne.

Auf einen etwas fern liegenden Weg, Schwefelsäure herzustellen, sind im Anschluß an alte Beobachtungen von Faraday (und Wacker) A. Friedländer[6]) und Jacobs[7]) verfallen; sie wollen Schwefelsäure elektrolysieren und dabei schweflige Säure an der Anode einblasen, so daß die Umsetzung



$$SO_2 + :SO_4 = 2\,SO_3$$

einträte.

Soda. Eine stete Ausdehnung der Sodaindustrie macht sich

[1]) Badische Anilin- u. Sodaf. Engl. Pat. 12781 von 1901; Höchster Farbw. Engl. Pat. 1385 und 2368 von 1901. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 77. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 809. — [4]) Ibid. 15, 1081. — [5]) D. R.-P. 133933 von 1901. — [6]) D. R.-P. 127985 von 1899. — [7]) Unit. St. Pat. 704831 von 1902; Min. Ind. 1901, p. 602.

bei der Ammoniaksoda in den Vereinigten Staaten [1]) bemerkbar, die 1901 an Gesamtsoda etwa 480000 tons gegen 390000 im Jahre 1900 erzeugt haben sollen. Die Hauptwerke sind: die Michigan Alkali Comp. in Wyandotte, deren einer Bau nach Zerstörung durch Feuer im Dezember 1901 erst wieder in Betrieb kommt, die Mathieson Alkali Comp. in Saltville, die Solvay Process Comp. in Syracuse und Detroit, welche 30 neue Koksöfen errichtete, die Pennsylvania Salt Manufacturing Comp., die Columbia Chemical Comp. in Barberton, endlich die Frasch Process Soda Comp. in Cleveland, bei welcher die zu niedrige Tagesproduktion von 30 tons sich nicht recht rentieren soll. Zugleich ging die Einfuhr von 74 Mill. Pfund 1900 auf 31 Mill. 1901 zurück; von dem Ausfall werden hauptsächlich englische Werke betroffen.

In der Le Blanc-Soda sind seit Einführung des Chance-Verfahrens keine Neuerungen versucht worden; die Ammoniaksoda dagegen vervollkommnet fortwährend ihre Apparate, hauptsächlich durch Vergrößerung der Leistung. Watson [2]) beschreibt einen 15 Fuß langen rotierenden Ofen von 6 Fuß Durchmesser zum Calcinieren des Bikarbonats und eine Destillationskolonne für Ammoniak, die bei 91 Fuß Höhe und 10 Fuß Durchmesser in 20 Vorwärm- und 11 Destillationsetagen die ganzen Rücklaugen einer Tagesproduktion von 100 tons verarbeitet.

Äußerlich bietet das Le Blanc-Verfahren jetzt nur noch den kaufmännischen Vorteil einer direkt erzielten Reihe anderer Fabrikate. Daß aber auch für die Sodaherstellung selbst der Ammoniakprozeß durchaus nicht ideal ist, betont Bradburn [3]) mit dem Hinweis, daß, ganz abgesehen vom verlorenen Chlor, ja nur zwei Drittel des Salzes in der Sole verwertet werden, und ebenso Witt [4]), der ihn deshalb sogar als in hohem Grade unwirtschaftlich gegenüber dem Le Blanc-Verfahren bezeichnet und den Erfolg Solvays in der Verwendung der billigeren Sole an Stelle des Steinsalzes begründet sieht. In ähnlicher Weise hat der Referent [5]) entwickelt, daß bei der Le Blanc-Soda allein im Schmelzprozeß ein chemischer Mangel liegt, obwohl ein moderner Revolverofen aus Sulfat, Kohle und Kalkstein täglich 90 tons erschmilzt. Dem Reinigen, Eindampfen, Calcinieren stehen ähnliche Prozesse im Ammoniakbetrieb gegenüber; der Laugerückstand der Rohsoda aber, der alle möglichen Nebenprodukte enthält, läßt in einfacher Weise weder Schwefel noch Kalk regenerieren. Trotz der scheinbar einfacheren, gasförmigen Zwischenmaterialien, Kohlensäure und Ammoniak, liegt der Erfolg des Solvay-Verfahrens wohl weniger

---

[1]) Min. Ind 1901. p. 586. — [2]) Ibid. 1900, p. 607; 1901, p. 589. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 689. — [4]) Witt, a. a. O., S. 79. — [5]) Quincke, Aach. Bez.-Ver. Deutsch. Ing. Nov. 1902, S. 4.

am chemischen Teil, wie an der zielbewußten Konzentration aller Ausarbeitungen und an der konsequenten Durchführung einer entwickelten Apparatur für das eine Produkt, die Soda. Nicht zum wenigsten haben zum Erfolg der Solvay-Werke die hohen Produktionen beigetragen; erreicht doch die Jahresfabrikation der größten dieser Fabriken, Brunner Mond u. Co., beinahe den gesamten deutschen Jahreskonsum von 240 000 tons, während die deutsche Le Blanc-Soda noch nicht ein Sechstel hiervon umfassen dürfte.

Zwei Probleme bieten sich bei der Betrachtung der Le Blanc-Industrie ohne Frage auch heute noch: das erste wäre eine einfachere Überführung des Sulfats in Natron, das zweite ist die Verarbeitung des Rückstandes, die durch Behandlung desselben mit Kohlensäure und Verbrennung des entstandenen Schwefelwasserstoffes Chance zwar gelungen ist, die aber eine enorme Apparatur verlangt und einen teuren Schwefel erzeugt.

Alkali und Elektrolyse. Die Fabrikation der kaustischen Alkalien aus den Karbonaten ist ziemlich unverändert geblieben; nur ein neuer Vorschlag dürfte zu verzeichnen sein: das Patent von Frasch[1]), welches die Chloride mit Nickelhydroxid und Ammoniak zu Alkali und Nickelammoniumchlorid umsetzen will.

Die Elektrolyse dagegen mit ihren Leiden und Freuden, mit ihren utopischen Patenten und Versuchsanlagen und ihren teilweise so eleganten Betrieben ist in eine ruhige Entwickelung eingetreten, deren Bedingungen die Pariser Ausstellung dem aufmerksamen Besucher[2]) zeigen konnte. Während der Techniker vor zwei Jahren noch jede elektrochemische Nachricht mit tief eingewurzeltem, leider nur zu oft begründetem Mißtrauen begrüßte, kann man jetzt höchstens die so manches Mal noch registrierten Pferdekräfte, welche dem einzelnen Verfahren dienstbar gemacht sein sollen, mit dem alten Argwohn verfolgen! Die eine Überzeugung hat sich wohl ausnahmslos Bahn gebrochen, daß Stromkosten und Apparaturschwierigkeiten den elektrochemischen Prozeß nur unter bestimmten Bedingungen rentabel werden lassen. So konnte sich in Deutschland, wo Kohle die Maschinenkraft liefern muß, die Fabrikation des billigeren Natrons, neben dem eine im Äquivalentverhältnis größere Menge Chlor, als beim Kali, gewonnen wird, nicht verbreiten.

Es haben sich bisher eigentlich nur zwei Verfahren weiter ausgedehnt: das älteste ist das Griesheimer, mit seinen Zement-Asbestdiaphragmen, Kohleanoden und eisernen Kathodengefäßen; daß diese Elektronwerke mit Quecksilber arbeiten sollen, scheint

---

[1]) Unit. St. Pat. 688463 von 1901. — [2]) Quincke, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 222.

ein gemeinsames Mißverständnis von Kershaw[1]) und Brochet[2]) zu sein. In Deutschland sind hiernach in Betrieb Fabriken in Griesheim, Bitterfeld, Westeregeln für Kali, in Rheinfelden und Ludwigshafen für Natron, in Frankreich La Motte-Breuil, in Spanien Flix, in Rußland Slaviansk und Sombkowitz (diese vielleicht etwas anders mit geflochtenen Asbestdiaphragmen der Elektrochemischen Werke Bitterfeld arbeitend) und schließlich noch in der Schweiz Monthey, wo man kühn ohne Einverständnis der Elektron-Gesellschaft deren Apparate benutzen soll[3]).

Das zweite Verfahren, welches ohne Diaphragma Quecksilber als Kathode benutzt und das entstehende Natriumamalgam in Natronlauge überführt, ward von Castner in Oldbury bei Birmingham begründet. Brochet[4]) entwickelt in sehr übersichtlichen Illustrationen, wie Castner zuerst in einer Kippzelle das Amalgam durch Anstoß einer exzentrischen Walze aus den äußeren Abteilungen in die Mitte schleuderte, um es dort durch denselben elektrischen Strom, der es außen als Kathode passiert und mit Natrium beladen hatte, nun als Anode gegenüber einer Eisenkathode in Natronlauge überzuführen. Da hierbei, besonders durch Bildung von Quecksilberoxyd, immer Störungen eintraten, war es ein bedeutender Fortschritt Kellners, das Amalgam mit der Eisenelektrode metallisch zu verbinden und so (unter gleichzeitiger Gewinnung eines elektrischen Stromes aus der Kette Amalgam—Wasser—Eisen) Natron zu erzeugen. Solvay endlich verzichtet auf diesen Nebenstrom und führt das in dünner, fließender Quecksilberschicht produzierte Amalgam in einem besonderen Gefäße durch Eisenberührung in Lauge über. Diese Verfahren arbeiten in ihren verschiedenen Modifikationen in Weston-on-Point in England und bei den Mathieson-Alkali Works am Niagara als Castner-Kellner-Comp. und Castner-Electrolytic-Alkali Comp., in den Solvay-Werken zu Jemeppe und Osternienburg und in einer kleineren Anlage zu Golling bei Hallein. Ähnliche Prinzipien benutzt die Commercial Development Comp. in ihrem von Rhodin konstruierten Apparat, der eine runde, die Anoden tragende Tonglocke in Quecksilber rotieren läßt, so daß sich innen Amalgam bildet und in dem äußeren Ringe dieses durch Wasser zersetzt wird; die Canadian Electrochemical Comp. betreibt das Verfahren, das eine Reihe von Prozessen[5]) mit der Castner-Gesellschaft zu bestehen hatte, jetzt in Sault St.-Marie[6]).

Zwei jüngere Verfahren haben wieder den Vorteil, ohne Quecksilber auszukommen; das eine ist das in diesem Jahrbuch[7]) schon

---

[1]) Min. Ind. 1900, p. 601; 1901, p. 245. — [2]) Brochet, a. a. O., S. 62. — [3]) Min. Ind. 1900, p. 601. — [4]) Electrochem. Ind. 1, 12. — [5]) Min. Ind. 1901, p. 252. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 449. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 9, 305; 11, 321.

gestreifte Außiger[1]) Glockenverfahren, bei dem das Chlor in einer Tonglocke an Kohlenanoden entwickelt wird; außerhalb dieser und oberhalb ihrer Unterkante stehen die Kathoden, so daß der weite Flüssigkeitsweg und die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der Salzlösung und der entstehenden Natronlauge auch ohne besonderes Diaphragma die elektrolytischen Produkte trennt; der Außiger Verein für chemische und metallurgische Produkte scheint auch beim Salzbergwerk Neustaßfurt eine Anlage in Betrieb zu haben.

Einen anderen Gedanken verfolgen Hargreaves und Bird, indem sie eine eiserne Drahtnetzkathode dicht an das aus Asbest und Zement übereinander bestehende Diaphragma heranlegen und das entstehende Natron sofort durch Einblasen von Wasserdampf in den engen Zwischenraum entfernen; in Farnworth-Widnes, in Middlewich und bei der französischen St. Gobain-Gesellschaft in Chauny sind diese Apparate in Betrieb.

Kurz zu streifen sind noch die Anlagen der Volta-Gesellschaft, welche ein System enger, die Kathoden enthaltender Tonrohre (nach Outhenin-Chalandre[2]) als Diaphragmen in Vernier (Schweiz), Chèvres, Mont-Girod (Savoyen) und Bussi (Italien) benutzen wollen, und die Versuche Ackers[3]) am Niagara, geschmolzenes Salz zu elektrolysieren, indem eine Kathode aus geschmolzenem Blei durch einen Dampfstrahlinjektor in Zirkulation erhalten und gleichzeitig die gebildete Bleinatriumlegierung zersetzt wird.

Von wissenschaftlichen Aufsätzen dieses Gebietes seien Glasers[4]) Untersuchungen der Vorgänge an der Quecksilberelektrode, nach denen die depolarisierende Wirkung des Chlors auf das Alkaliamalgam hauptsächlich die Stromverluste veranlaßt, hervorgehoben.

Stafsfurter Kaliindustrie. Die Bildung der Staßfurter Lager, deren Förderung von 2293 tons im Jahre 1861 auf 3484694 tons 1901[5]) gewachsen ist, hat längere Zeit van t' Hoff mit eingehender Untersuchung der Bedingungen beschäftigt, unter denen die zahlreichen Salze oder Salzgemische dieser Lagerstätten sich ausscheiden.

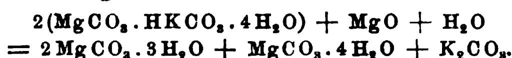
Mit Meyrhoffer und Smith[6]) gibt er eine Zusammenstellung der Lösungen, welche für Kochsalz und all diese Mineralien bei 25° gesättigt sind; mit Weigert[7]) erörtert er die Temperaturen, bei welchen Gips mit und ohne Kochsalz in Anhydrit, löslichen Anhydrit und Halbhydrat übergeht.

Der wundeste Punkt des Staßfurter Bergbaues bleiben unver-

---

[1]) Min. Ind. 1901, p. 249. — [2]) Brochet, a. a. O., S. 60. — [3]) Min. Ind. 1901, p. 248. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 557. — [5]) Witt, a. a. O., S. 41. — [6]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1901, S. 1034. — [7]) Ibid. 1901, S. 1140.

ändert die meist nutzlos weglaufenden Chlormagnesiumlaugen, deren Menge nicht nur bei kleinen Wässern, sondern sogar bei großen Strömen Bedenken hervorrief. Die Ausdehnung der elektrolytischen Fabrikation des Kalihydrats wurde schon besprochen; während für Pottasche die größere Zahl der Fabriken noch immer den Le Blanc-Prozeß benutzt, sucht sich anderseits das schöne Engelsche[1]) Verfahren zu entwickeln. Ein Patent der Solvay-Werke[2]) behandelt diese Umsetzung des Chlorkaliums mit Magnesiumkarbonat und Kohlensäure; das sich bildende Doppelsalz soll unter 20° mit einer genau dem Bikarbonat entsprechenden Menge Magnesia zersetzt werden, so daß nur wasserhaltiges, leicht abzufiltrierendes Magnesiumkarbonat entsteht:



$$2(MgCO_3 . HKCO_3 . 4H_2O) + MgO + H_2O$$
$$= 2MgCO_3 . 3H_2O + MgCO_3 . 4H_2O + K_2CO_3.$$

Die sonstigen Fragen dieses Industriezweiges berühren sich mit den anderen anorganischen Fabrikationen.

Sulfat, Salzsäure, Chlor. Von den Nebenprodukten der Alkaliindustrie ist das Sulfat, statt Ausgangsmaterial für die Le Blanc-Soda zu bilden, hauptsächlich für die Glasindustrie ein so wichtiger Handelsartikel geworden, daß seine deutsche Produktion nach Witt[3]) mit 300000 tons jährlich der Sodaerzeugung gleichkommen soll.

Öhler[4]) sucht dem alten Wege, Bisulfat, das wenig erfreuliche Nebenprodukt der Salpetersäurefabriken, mit Salz auf Sulfat und Salzsäure zu verarbeiten, neue Seiten abzugewinnen, indem er beide Materialien, Bisulfat und Salz, fein gemahlen und gemischt in der bekannten Weise umsetzt.

Die Salzsäureproduktion wird in der Hauptsache noch immer vom Le Blanc-Verfahren gedeckt; der schlimmste Konkurrent dieser Fabrikation wird voraussichtlich nicht etwa eine Herstellung derselben aus dem teuren elektrolytischen Chlor werden, sondern, wenigstens für Deutschland, die Chlormagnesiumlauge der Staßfurter Werke. Obwohl das Verfahren, mit Dampf das Chlormagnesium zu Salzsäure umzusetzen, vorläufig keineswegs glänzende pekuniäre Erfolge zu haben scheint, so hat nach Witt[5]) die Produktion dieser Salzsäure sich doch schon ausgedehnt. Die Angst vor Ablaugen wird jedenfalls dem Verfahren weiteren Eingang verschaffen.

Die vorher erwähnten Alkalichloridelektrolysen konnten mit Recht bei der Fabrikation der kaustischen Alkalien besprochen werden; denn diese bestimmen mehr als das Chlor den Wert ihrer

---

[1]) Witt, a. a. O., S. 74. — [2]) D. R.-P. 135329 von 1901. — [3]) Witt, a. a. O., S. 81. — [4]) D. R.-P. 136998 von 1901. — [5]) Witt, a. a. O., S. 74.

Anwendung. Um bequem bestimmte Bleichlaugen[1]) für die Papier- und Textilindustrie zu erzeugen, kommen dagegen eine Anzahl von elektrolytischen Apparaten in Betracht, die verdünnte Salzlösungen ohne Diaphragmen mit einer Reihe hintereinander eingehängter, gegenseitig nicht verbundener Folgepole aus Platin oder präparierter Kohle zersetzen. Die älteste Apparatur rührt von Hermite her und ist in Stjernfors und in französischen Fabriken in Betrieb; die deutschen Apparate von Kellner, Vogelsang, Haas und Öttel arbeiten in einer Reihe von Werken besonders Ost-Deutschlands. Eine größere Anlage hat Schuckert in Bollingfors (in Schweden) installiert; die größte Fabrikation betreibt aber Corbin und Cie.[2]) in Lancey: seine Apparate sind Zementkasten, in welche die Platinelektroden in Ebonitrahmen eingesetzt werden.

Das Chlor dieser Bleichlaugen ist im Vergleich mit dem anderweitig erzeugten allerdings teuer, aber die Apparate sind sehr reinlich und bequem und erlauben jederzeit und in kleinster Menge klare, vorzüglich bleichende Lauge herzustellen.

Eine geringere Chlorfabrikation ergibt die Chlorzinkelektrolyse, die nach Höpfner Tücher als Diaphragmen verwendet, welche durch Behandlung mit Salpetersäure widerstandsfähig gemacht werden. Da der Zinkwert allein die Kosten der Elektrolyse nicht deckt, soll das Chlor, als zweites Produkt daneben, den Gestehungspreis erniedrigen.

Die Chlorcalciumlaugen der Ammoniaksoda, die Schreib[3]) sonderbarerweise auf das so schon im Überfluß vorhandene, feste Chlorcalcium verarbeiten will, nutzen Brunner Mond u. Co. hierbei noch auf Chlor aus, indem sie dieselben mit Zinkoxyd und Kohlensäure zu Chlorzink umsetzen. Auch die Hruschauer Sodafabrik gewinnt durch eine ähnliche Chlorzinkelektrolyse Chlor und Zink.

Die Chloratindustrie ist immer mehr aus Deutschland verschwunden: Der Société d'Electrochimie in Vallorbes und Saint Michel machten zuerst Chedde und Mansboe Konkurrenz; hierzu sollen jetzt die Werke in Bay City (Vereinigte Staaten) und Alby (Schweden), sowie die National Electrolytic Comp. am Niagara[4]) gekommen sein, welch letztere nach Gibbs in Filterpressen ähnlichen Apparaten arbeitet, bei denen Holzrahmen auf einer Seite die Kathoden aus Kupferstreifen, auf der anderen die Anoden aus mit Platinfolie bedecktem Bleiblech tragen.

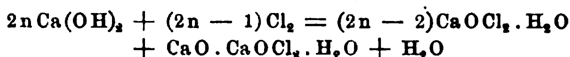
Sonderbar ist, daß bei dieser übermächtigen elektrolytischen Erzeugung von chlorsaurem Kali Vitali[5]) auf die Vermutung

[1]) Min. Ind. 1901, p. 549. — [2]) Brochet, a. a. O., S. 42. — [3]) Chem.-Ztg. 26, 715. — [4]) Elektrochem. Ind. 1, 19. — [5]) Boll. chim. farm. 41, 257.

kommen konnte, daß ein von ihm untersuchtes Chlorat (nach einem Gedanken K. Bayers von 1895) durch Behandlung von Zinkoxyd mit Chlor und folgende Umsetzung mit Chlorkalium fabriziert sei.

Unter den zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten dieser Gebiete, welche die Zeitschrift für Elektrochemie brachte, enthalten besonders Försters [1]) Bearbeitungen platinierter Elektroden und der Hypochloritbildung technische Hinweise.

Eins unserer ältesten Handelsprodukte, der Chlorkalk, hat bezüglich seiner chemischen Formel schon manche Schwierigkeiten gemacht. Ditz [2]) wurde durch eingehende Versuche dazu geführt, die Bildung allgemein in die Gleichung



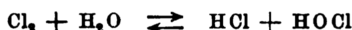
$$2n\,Ca(OH)_2 + (2n - 1)Cl_2 = (2n - 2)CaOCl_2 . H_2O + CaO . CaOCl_2 . H_2O + H_2O$$

zusammenzufassen. Gegen die Belege dieser Untersuchungen konnte v. Tiesenholts [3]) umkehrbare Formulierung



$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 . 2\,H_2O$$

nicht standhalten; dagegen hat Winteler [4]) darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich das Chlor zuerst auf Wasser nach der Formel



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

wirke und dann erst der Kalk in Reaktion tritt.

Stickstoffverbindungen. Das Ausgangsmaterial der Salpetersäurefabrikation bildet fast ausnahmslos der Chilisalpeter, über dessen Erschöpfung schon verschiedentlich Bedenken laut wurden. Die früheren Verbesserungen von Griesheim, Guttmann, Valentiner gingen auf direkte Erzeugung einer nitrosefreien Säure hinaus. Das Übelsche [5]) Verfahren ist das erste, welches einen kontinuierlichen Betrieb in die Praxis einzubürgern verspricht, indem die zwei oberen Retorten seines Ofens abwechselnd alle drei Stunden mit Salpeter und Schwefelsäure chargiert werden, die untere alle drei Stunden abgelassen und aus einer der oberen wieder gefüllt wird. Der Vorteil liegt also mehr in dem ununterbrochenen Betriebe, wie in der Verwendung des wohl selten benutzten Polysulfats an Stelle der Schwefelsäure.

Die Erfolge des Kontaktprozesses bei der SO_3-Fabrikation haben die Aufmerksamkeit auch für Salpetersäuregewinnung auf die alten Schönbeinschen Versuche gelenkt, die aus Ammoniak und Luft durch Überleiten über erhitzte Metalle oder Metalloxyde Stickstoff-Sauerstoffverbindungen erzielen lehrten. Ostwald [6]) hat

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 515, 633. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 3 ff., 110; **15**, 749. — [3]) Siehe dieses Jahrb. **11**, 325; Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 675; vgl. Förster, Journ. f. prakt. Chem. 1901, S. 665. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 773. — [5]) Siehe dieses Jahrb. **11**, 318; D. R.-P. 127 647 von 1900. — [6]) Engl. Pat. 698 von 1902.

ein englisches Patent auf diese Oxydation von Luft und Ammoniak durch metallisches Platin zur Salpetersäurefabrikation erhalten, aus dem aber eine technische Neuerung gegenüber den Schönbeinschen Arbeiten nicht ohne weiteres zu entnehmen ist. Auch Witt[1]) weist auf diesen Weg hin, der freilich den Nachteil hat, vom wertvollen Ammoniak auszugehen.

Die Gewinnung von Salpetersäure aus Luft allein, durch Flammenentladung hochgespannter elektrischer Ströme, ist inzwischen von der Atmospheric Products Comp.[2]) am Niagara in Betrieb gebracht worden. Es sollen dort 3proz. Gase mit einem Verbrauch von 14 Pferdekraftstunden pro Kilo HNO_3 entstehen, was bei einem Preise von 2 Pfg. pro PS einem Kraftaufwand von 28 Pfg., bei 5 Pfg. aber, wie der Preis für die zur chemischen Umsetzung verwandte Pferdekraft inklusive Maschinen sich in Deutschland mindestens stellen würde, schon 70 Pfg. für 1 Kilo ausmachen müßte, während der Handelspreis sich heute auf etwa 45 bis 50 Pfg. beläuft.

Versuche über die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe der elektrischen Entladung hat Hemptinne[3]) veröffentlicht und dabei geringe Explosionsdistanz des Funkens und verhältnismäßig niedrige Temperatur als günstig festgestellt.

Hoyermann[4]) erhielt (im Anschluß an Moissans Arbeiten) Blausäure aus Acetylen und Stickstoff oder Ammoniak im elektrischen Ofen, sowie Ammoniak durch Einwirkung von Wasser auf Stickstoffcalcium, welches sich aus einem Gemisch von Fluorcalcium und Aluminium mit dem atmosphärischen Stickstoff zusammen im Ofen bildet.

Wie Frank schon 1895 vorschlug, haben Bradley u. Jacobs[5]) Baryumkarbonat, das sie in einer Retorte mit Kohleklein sintern ließen, dann im elektrischen Ofen in Baryumkarbid umgesetzt. Durch Überleiten von Stickstoff bezw. Generatorgas will weiter aus diesem die Ampère Electrochemical Comp. Baryumcyanid fabrizieren, welches sie mit Alkalikarbonat zu Cyankalium oder Cyannatrium umsetzt.

Die **Düngerfabrikation** hat kaum Veränderungen aufzuweisen. Die Phosphorite von Südkarolina und Florida geben das wichtigste Rohmaterial für die Phosphatdünger ab; bei der Aufschließung der Phosphorite will Douglas[6]) das Entweichen von Flußsäuredämpfen durch Beimengung von Alkalisulfaten, gegen welche das Kieselfluoralkali beständig ist, vermeiden. Daneben spielt bei uns die Thomasschlacke eine große Rolle; Arlt[7]) mischt sie mit ein-

[1]) Witt, a. a. O., S. 69. — [2]) Electrochem. Ind. 1, 20. — [3]) Bull. acad. Belg. 1902, S. 28. — [4]) Chem.-Ztg. 26, 70. — [5]) Unit. St. Pat. 657937 und 658698 von 1900; Electrochem. Ind. 1, 17. — [6]) D. R.-P. 127087 von 1899. — [7]) D. R.-P. 128213 von 1898; vgl. Knösel, Chem.-Ztg. 26, 229.

gedickter Abfalllauge von Sulfitzellstoff, um dadurch die Citratlöslichkeit ihrer Phosphorsäure auf 98 Proz. zu steigern.

Der Stickstoffdünger wird nach wie vor durch Ammoniaksalze und Salpeter geliefert. Vor einigen Jahren lag die Aussicht nahe, durch Züchtung von Mikroorganismen, die den Luftstickstoff an den Wurzelknöllchen direkt assimilieren, diesen Teil des großindustriellen Betriebes in die pharmakologischen Laboratorien zu verlegen; aber die Bestrebungen, die Bakterienimpfung im Ackerland einzuführen, sind bisher wohl hauptsächlich an den nur lokal wirkenden Lebensbedingungen der gezüchteten Bakterien gescheitert.

Kleinere anorganische Industrien. Von den kleineren anorganischen Fabrikationen zieht namentlich die Barytindustrie die Aufmerksamkeit auf sich. Der Herstellung des Baryumcyanids wurde schon gedacht; ebenfalls am Niagara und nach Bradley-Jacobsschen Patenten betreibt die United Baryum Comp.[1] im elektrischen Ofen die Reduktion des Schwerspats mit Kohle zu Schwefelbaryum, das sich dann mit weiterem $BaSO_4$ zu Barythydrat unter Entwickelung von schwefliger Säure umsetzen soll. Brochet und Ranson[2] zersetzen Baryumsulfidlösungen, indem sie dieselben mit oder ohne Chloridzusatz zwischen Eisenpolen elektrolysieren; am negativen Pol bildet sich Barythydrat, während am positiven ein Polysulfid entsteht und bei hoher Stromdichte direkt Schwefel sich ausscheidet.

Feld[3] hat die Entdeckung gemacht, daß kohlensaurer Baryt in Abwesenheit von Wasserdämpfen genau wie Kalkstein abzubrennen ist, da lediglich entstehendes Baryumhydroxyd den Prozeß stören soll; hiernach wäre eine ausgedehntere Verwendung dieses Oxyds vielleicht möglich gemacht.

Die Wasserstoffsuperoxydgewinnung bespricht Fawsitt[4] eingehend und betont dabei, daß gegen die Herstellung aus BaO_2 keiner der neueren Vorschläge konkurrenzfähig sei.

Die Natriumfabrikation[5], die in Deutschland nach Castner durch Elektrolyse geschmolzenen Natronhydrats bei den Höchster Farbwerken und der Gold- und Silberscheideanstalt und ähnlich bei den Bitterfelder Elektrochemischen Werken erfolgt, betreibt noch die frühere Aluminium Comp. in Oldbury und die Niagara Electrochemical Comp. Le Blanc und Brode[6] haben die merkwürdigen Vorgänge in diesem geschmolzenen Elektrolyten, besonders die durch Natrium an der Anode neben Sauerstoff erfolgende Wasserstoffentwickelung, studiert und zur Aufklärung der schlechten Ausbeute von nur 40 Proz. der Theorie beizutragen gesucht.

---

[1]) Electrochem. Ind. 1, 16; Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 391. — [2]) D. R.-P. 129324 von 1901. — [3]) Witt, a. a. O., S. 95. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 229. — [5]) Min. Ind. 1901, p. 589. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 697.

Das Natrium wird zum Teil im Luftstrom durch Erhitzen in Eisenröhren zu Natriumsuperoxyd verarbeitet; ein anderer Teil dient zur Fabrikation von Cyanalkali aus Blutlaugensalz. Witt[1]) nimmt an, daß nach Schmelzen des Blutlaugensalzes mit Pottasche das nebenher entstehende Cyanat mit Natrium in Cyanür umgewandelt werde; zweckmäßiger wäre jedenfalls, wie Chandler[2]) es angibt und Erlenmeyer schon vor langer Zeit vorgeschlagen hat, eine direkte Umsetzung des Ferrocyankaliums nach der Gleichung:



$$K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe.$$

Glas, Ton, Zement. Den Schmelzvorgang in Glaswannen hat Dralle[3]) eingehend geschildert: Trachyt oder Phonolith, Sand, Sulfat nebst Kohle und Flußspat bilden den Satz, der rein physikalisch schmilzt; Glasgalle, ein Gemisch von Natrium- und Calciumsulfat, entsteht, wenn zu wenig organische Substanz vorhanden ist; ein Überschuß der letzteren ist durch Sulfataufgabe sofort zu entfernen. Die Alkaliverflüchtigung bestreitet der Verfasser bezüglich des Sulfats, wenn es nicht im Überschuß zugegeben wurde; Kochsalz geht dagegen fort und ebenso das Fluor als SiF_4. Die Krusten der meist mechanisch mitgerissenen Teilchen, welche sich in den Schornsteinkanälen absetzen, bestehen überwiegend aus Natriumsulfat, ferner aus Silikat, Gips, Tonerde, Kalk, Sand.

Rauter[4]) sieht den Grund der Gelbfärbung des Glases im Schwefelnatrium, den der Braunfärbung in Mehrfachschwefelnatrium.

Elektrisch wollen wieder Becker u. Co.[5]) Glas erschmelzen, und zwar durch Widerstandserhitzung eines mit Kohle gemischten Glassatzes.

Emailletrübung erzielt Wuppermann[6]) mit Titanoxyd (statt Zinnoxyd), während Zsigmondy[7]) metallglänzende Überzüge durch Einbrennen organischer Metallsalzlösungen bei 340 bis 480° erhält.

Cedivoda[8]) hat die Zusammensetzung des Phosphatglases zu 2, 4 oder $6P_2O_5$ auf 1 Natron oder 1 Kalk feststellen können und empfiehlt es wegen seines größeren Brechungsindexes zur Achromatisierung des Borglases.

Auf Grund sorgfältiger Untersuchung der Schmelzbarkeitsquotienten der verschiedenen Klassen feuerfester Tone gaben Kochs u. Seyfert[9]) genaue Formeln an, nach denen die Prozentgehalte an SiO_2 und Al_2O_3 die Schmelzbarkeit vorausbestimmen lassen.

Die Plastizität des Tones will Rohland[10]) auf Bildung kolloidaler Lösungen mit Wasser zurückführen.

---

[1]) Witt, a. a. O., S. 129. — [2]) Min. Ind. 1900, p. 765. — [3]) Chem.-Ztg. 25, 66, 86, 103. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 7. — [5]) D. R.-P. 131291 von 1900. — [6]) D. R.-P. 115016 von 1900. — [7]) D. R.-P. 133729 von 1900. — [8]) Chem.-Ztg. 25, 347. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 719. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 158.

Die Schädlichkeit des Bleies in den Glasuren, die Lehmann[1]) durch Ausziehen mit Essigsäure erneut feststellte, haben Thorpe u. Simonds[2]) in Verfolg ihrer langen Untersuchungen korrespondierend mit dem proportionalen Gehalte des Tonmaterials an Basenmolekülen (als PbO berechnet) gegenüber den Säuremolekülen gefunden.

In der Zementindustrie wendet sich die Aufmerksamkeit immer mehr dem in den Hochofenschlacken gebotenen Rohmaterial zu: Watt[3]) fügt ihnen Salpeter bei, Löscher[4]) verschmilzt sie mit Kalkstein und Soda oder Kalk und Alkali, Brünjes[5]) will Kupferschlacken erst schlämmen. Wasserglaszemente empfehlen Bornträger[6]), der 20 Wasserglas, 100 Zement, 35 bis 100 Wasser nimmt, und Lorenz[7]), der eine Lösung von Wasserglas und Eisenvitriol mit Kalk versetzt. Zabel[8]) findet im Magnesiumoxychlorid (Sorelzement) ein solebeständiges Material, Mayer[9]) empfiehlt für Meerwasser einen wenig durchlässigen, tonerdearmen Zement.

Campbell[10]) stellte die Temperatur zum Brennen des Portlandzements auf 1450 bis 1550° fest.

Während Rebuffat[11]) stets vor Folgerungen über die Zusammensetzung der Zemente warnte, hat Zulkowsky[12]) eine ganze Reihe schöner Untersuchungen über die hydraulische Umsetzung der Zementmaterialien vollendet. Er fand im Dicalciummetasilikat eine stark hydraulische Masse, deren Umwandlung sich nach der Formel



$$SiO_2 . 2CaO + H_2O = SiO_2 . CaO + Ca(OH)_2$$

vollzog; ebenso wirken die entsprechenden Magnesia- und Barytsilikate als „Hydraulithe". Bei Tonerde zerfallen beide Verbindungen $Al_2O_3 . 2CaO$ und $Al_2O_3 . CaO$ in Kalkhydrat und Tonerde-di- oder -monohydrat. Analog wurden Verbindungen der Ferrite, Plumbate, Stannate, Borate, sowie entsprechende Kaliverbindungen untersucht und schließlich derartige hydraulisch wirkende Bestandteile des Portlandzements nachgewiesen.

Noch bliebe zu erwähnen, daß ein Ausschuß der New Yorker Sektion der Society of Chemical Industry Grundzüge[13]) für die Analysen in den Zementmaterialien entworfen hat.

---

[1]) Münch. Wochenschr. **49**, 340. — [2]) Proc. Chem. Soc. **17**, 113. — [3]) D. R.-P. 128252 von 1900. — [4]) D. R.-P. 132681 von 1900. — [5]) D. R.-P. 130472 von 1900. — [6]) Österr. Chem.-Ztg. **4**, 81. — [7]) D. R.-P. 120471 von 1900. — [8]) D. R.-P. 132915 von 1901. — [9]) Chem. Zentralbl. 1902, **2**, 1368. — [10]) Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 962. — [11]) Gazz. chim. ital. 32, **2**, 158, 243, 254. — [12]) Chem. Ind. **24**, 290, 317, 345, 369, 420, 445; Gläßner, **25**, 186, 507. — [13]) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 12.

Technologie der Kohlehydrate.

Von

A. Herzfeld und O. Schrefeld.

1. Zuckerfabrikation.

Literatur. Die Entwickelung der ungarischen Zuckerindustrie. Beitrag zur Geschichte der landwirtschaftlichen Industrie. Von Mozkó Wiener. Budapest 1902. Verlag von A. Politzer und Sohn.

Chemisch-technisches Vademecum für Zuckerfabriken 1851 bis 1900. Von Ingenieurchemiker A. Gröger. Verlag der k. k. priv. Prerauer Zuckerfabriken der Gebrüder Skene, Prerau 1901.

Praktische Zuckerfabrikation. I. Teil. Verfaßt von H. Karlík. Verlag von K. C. Neumann und J. V. Diviš. Prag 1902.

Landwirtschaft. Als Hauptursache des Wurzelbrandes der Rüben bezeichnet Kudelka [1]) geringe Keimungsenergie des verwendeten Samens, schroffe Temperaturveränderungen während des Wachstums und schlechte physikalische Beschaffenheit des Bodens. Rechtzeitiges Hacken und Walzen, sowie reichliche Kalk- bezw. Scheideschlammdüngung und Superphosphat sind brauchbare Mittel zur Verhinderung des Wurzelbrandes. Ein und derselbe Rübensamen kann je nach der Beschaffenheit des Bodens gesunde oder wurzelbrandige Pflanzen liefern, weshalb es zwecklos ist, bei der Keimprobe des Samens die Anzahl der kranken Keime zu bestimmen.

Nach Hollrung [2]) sind die in den letzten Jahren beobachteten Erkrankungen der Rübe vielfach auf Wassermangel zurückzuführen und lassen sich durch Erhöhung der wasserhaltenden Kraft des

---

[1]) Blätter für Zuckerrübenbau 1902, S. 183. — [2]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1902, II, S. 332.

Bodens vermeiden. Mittel dazu sind Tiefpflügen, und zwar so zeitig wie möglich vor dem Winter, Zuführung von organischer Substanz in irgend welcher Form und Kalk, welcher die Krümelstruktur des Bodens erhöht.

Kalidüngung soll nach Schneidewindt[1]) nur im wirklichen Bedarfsfalle und nur bei hochgezüchteten Rübensorten angewendet werden.

Bei nematodenhaltigem Boden, welcher gleichzeitig kaliarm ist, wird nach Wilfarths[2]) Versuchen durch Kalidüngung wirksame Abhilfe geschaffen.

Der schwarze Aaskäfer, welcher im Berichtsjahre vielfach verheerend aufgetreten ist, wird nach Hollrung[3]) zweckmäßig durch Fangtöpfe und Fanggräben unschädlich gemacht, auch kann man die Rübenblätter mit einer Brühe von Schweinfurter Grün vergiften.

Remer[4]) dagegen empfiehlt, das Hausgeflügel, Hühner und Enten, zur Vertilgung des Aaskäfers auf den Feldern zu verwenden.

Nach Versuchen, welche Procházka[5]) über den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die Keimfähigkeit des Rübensamens angestellt hat, liegt das Optimum für die Keimung bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 27 Proz.

Briem[6]) hat nachgewiesen, daß das einzelne Rübensamenknäuel nicht nur verschieden kräftige Rübenpflanzen im ersten Jahre erzeugt, sondern daß auch die kräftigeren dieser Rüben im zweiten Lebensjahre im Durchschnitt stärkere Lebensenergie und größere Produktionskraft zeigen als die schwächeren Pflanzen, welche demselben Knäuel entstammen.

Über die Atmung der nicht treibenden, also ruhenden Zuckerrübenwurzel hat Strohmer[7]) eine Reihe umfangreicher Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daß die Hauptursache des Zuckerverlustes der Rüben während ihrer Aufbewahrung die Atmung bildet, in welcher nicht nur Zucker direkt verbrannt, sondern infolge anderer, mit jener genetisch verbundener physiologischer Prozesse auch Zucker umgesetzt und daher ebenfalls in Verlust gebracht wird. Doch ist letzterer Verlust meist wesentlich kleiner als ersterer.

Den Einfluß des Abblattens und von Verletzungen der Blätter beim Behacken, durch Hagelschlag u. s. w. auf die Entwickelung

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1902, II, S. 676. — [2]) Ibid. 1902, II, S. 681. — [3]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1902, S. 177. — [4]) Zeitschr. f. d. Landwirtschaftskammer der Provinz Schlesien 1902, S. 775. — [5]) Zeitschr. f. d. landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich 1902, S. 34. — [6]) Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft 1902, S. 1016. — [7]) Ibid. 1902, S. 933.

der Zuckerrübe hat Claassen [1]) experimentell geprüft und konstatiert, daß Rüben, deren Blätter verletzt werden, im Gewicht zurückbleiben, so daß Mindererträge bis 30 Proz. eintreten können. Der prozentische Zuckergehalt hingegen geht nicht zurück, es ist sogar möglich, denselben durch systematisch geregeltes Abblatten auf Kosten des Gesamtzuckerertrages zu erhöhen.

Nachdem man schon vor langer Zeit erkannt hatte, daß die Rübenblätter und -köpfe für die Landwirtschaft einen nicht zu unterschätzenden Wert als Futtermittel besitzen, versucht man jetzt, dieselben durch Trocknen in eine handliche und haltbare Form überzuführen. Es hat der Verein der deutschen Zuckerindustrie ein Preisausschreiben [2]) für einen geeigneten Trockenapparat für Rübenblätter und -köpfe erlassen.

Betrieb. Von den neueren Saftgewinnungsverfahren hat besonders dasjenige von Steffen [auf den Namen Baermann patentiert [3])] das allgemeine Interesse der Industrie erregt. Dasselbe beruht im wesentlichen darauf, daß die Rübenschnitzel mit heißem Safte kurze Zeit auf 80 bis 85° erwärmt werden. Dieselben lassen sich dann außerordentlich leicht abpressen, wobei etwa zwei Drittel bis drei Viertel des Zuckers in Gestalt eines konzentrierten, reinen Saftes gewonnen werden. Der Rest bleibt in den Schnitzeln zurück, welche ein leicht zu trocknendes, wertvolles Futtermittel darstellen. Nach diesem Verfahren ist in der Zuckerfabrik Brühl in der letzten Campagne bereits im Großbetrieb gearbeitet werden, ein Urteil über dasselbe ist aber zur Zeit noch unmöglich, da die gewonnenen Säfte bisher nur mit gewöhnlichem Diffusionssaft vermischt weiter verarbeitet werden konnten.

Die Zahl der als neu zum Patent angemeldeten Verfahren für die sogenannte heiße Diffusion ist von Melichar [4]) um eins vermehrt worden. Eine Neuerung kann, da die heiße Diffusion das älteste Diffusionsverfahren überhaupt ist, auch bei diesem Verfahren ebenso wie bei denen von Naudet, Jelinek [5]) und Cerny [5]) nur in der Art liegen, wie diese heiße Diffusion technisch ausgeführt wird.

Die Verschiedenheit der Werte, welche die einzelnen Forscher für die unbestimmbaren Verluste bei der Diffusionsarbeit ermittelt haben, erklärt Claassen [6]) dadurch, daß die bei den Versuchen zur Analyse entnommenen Rohsaftproben trotz eines Zusatzes von Chloroform doch in kurzer Zeit der Zersetzung anheimgefallen sind. Wurden die Proben von einer geringeren An-

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins der deutschen Zuckerindustrie 1902, II, S. 843. — [2]) Ibid. 1902, I, S. 289. — [3]) Siehe dieses Jahrbuch 1901, S. 328. — [4]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 1902, S. 206. — [5]) Siehe dieses Jahrbuch 1901, S. 328. — [6]) Zentralbl. f. die Zuckerindustrie 1902, S. 79.

zahl von Meßgefäßen, dafür aber häufiger am Tage gezogen, so verschwanden die Verluste entweder ganz oder verringerten sich im Durchschnitt der Campagne auf 0,1 bis 0,2 Proz. Zucker zerstörende Wirkung von Mikroorganismen hält Verfasser bei einer normalen Diffusionsarbeit für ausgeschlossen.

Nach Dewalds[1]) Beobachtungen entstehen unbestimmbare Verluste auf der Batterie besonders dann, wenn schmutzige, durch die gewöhnlichen Waschmaschinen nicht zu reinigende Rüben verarbeitet werden müssen. Mit der Erde wird ein Ferment, welches die Buttersäuregärung veranlassen kann, in die Batterie eingeführt und bewirkt dort Gasentwickelung. Claassen[2]) empfiehlt, da antiseptische Mittel zwecklos sind, bei derartigen Fällen die Batterie abzusüßen, die Gefäße gut zu reinigen und dann mit möglichst verkürzter Batterie recht heiß, besonders in den letzten Gefäßen, und schnell weiter zu arbeiten.

Für die Schnitzeltrocknung ist die Frage, unter welchen Bedingungen die ausgelaugten Schnitzel am wirksamsten und mit den geringsten Verlusten abgepreßt werden können, von großer Bedeutung. Herzfeld[3]) stellte fest, daß die Nährstoffverluste beim Abpressen in erster Linie von der Diffusionsarbeit abhängen. Bei kalter Arbeit, besonders beim kalten Absüßen, sind die Verluste wesentlich geringer als wie bei heißer Arbeit. Bei unvollkommen ausgelaugten Schnitzeln ist der Verlust im Preßwasser erheblich größer als bei gut ausgelaugten.

Trockenschnitzel von hohem Zuckergehalt, wie solche aus gar nicht oder nur teilweise ausgelaugten Schnitzeln hergestellt werden, sind nach Herzfeld[4]) nur haltbar, wenn sie steril sind, d. h. sofern sie aus gesunden Rüben stammen oder sofern sie bei genügend hoher Temperatur getrocknet werden. Die Neigung zur Zersetzung nimmt mit steigendem Zuckergehalt zu.

Daude[5]) gibt in mehreren Abhandlungen ein anschauliches Bild von der Entwickelung der Schnitzelmesser, der Schnitzelmaschinen und Schnitzelpressen.

Von den elektrolytischen Saftreinigungsverfahren ist dasjenige von Aschermann[6]) zu erwähnen, nach welchem die Eiweißstoffe durch Anwendung von Anoden aus Metallsulfid abgeschieden werden sollen.

Über die Wärmeübertragung bei der Verdampfung hat Claassen[7]) ausführliche Versuche mit einem kleinen Versuchsverdampfapparat angestellt und dabei ermittelt, daß der Wärme-

---

[1]) Zentralbl. f. die Zuckerindustrie 1902, S. 124. — [2]) Ibid. 1902, S. 148. — [3]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 701. — [4]) Ibid. 1902, II, S. 1031. — [5]) Ibid. 1902, II, S. 4, 525, 849. — [6]) Ibid. 1902, II, S. 729. — [7]) Ibid. 1902, II, S. 373.

übertragungskoeffizient mit dem Temperaturgefälle zunimmt, desgleichen, wenn die Temperatur des Heizdampfes und der siedenden Flüssigkeit erhöht werden. Er wird ferner wesentlich beeinflußt durch die Höhe der Flüssigkeitssäule über der Heizfläche, durch die Beschaffenheit der Oberfläche dieser letzteren und besonders auch durch die Viskosität und Konzentration der verdampfenden Flüssigkeit. Jede Überhitzung des Heizdampfes verringert die Größe des Koeffizienten, weshalb Verfasser von der Einführung des überhitzten Dampfes in Zuckerfabriken[1]) Vorteile nicht erwartet.

Um den Brüden des letzten Körpers auf die für das Kochen im ersten Körper erforderliche Spannung zurückzubringen, empfiehlt Claassen[2]) die Anwendung von Injektoren besonders für solche Fabriken, welche viel Kesseldampf für die Verdampfung gebrauchen müssen und die Kessel mit hoher Spannung betreiben.

Einen verkochfähigen Einziehsirup aus Nachprodukten erhält man nach Lambert[3]) dadurch, daß man die Nachproduktfüllmasse abtropfen läßt und durch einen Kreislauf von Saturationssäften wieder auflöst, wobei nach jedem Durchgang durch die Kristallmasse die Flüssigkeit wieder angewärmt wird, bis ein genügend konzentrierter Sirup erhalten wird.

Behufs Erzielung einer guten Kristallisation von auf Korn gekochten Nachproduktfüllmassen unter Bewegung regelt Claassen[4]) die Übersättigung des Muttersirups durch einen Wasserzusatz in systematischer Weise derart, daß der Übersättigungskoeffizient zwischen 1,25 und 1,02 erhalten bleibt.

Von den neueren Apparaten zur Kristallisation sei der von Gräntzdörffer[5]) erwähnt, bei welchem die Kristallisation durch einen Kühlkonus angeregt wird, während die durch Siebe von den Kristallen befreite Mutterlauge außerhalb des Apparates eingedickt und dann dem Kristallisationsraum wieder zugeführt wird.

Eine energische Bewegung beim Verkochen der Füllmasse im Vakuum erzielt Pieper[6]) dadurch, daß er in den Kochraum vertikale Zirkulationsrohre einbaut und in diese von unten Dampf, Luft oder Gas einführt. Durch die aufsteigenden Blasen wird die Masse am oberen Ende ausgeworfen, während unten stets neue Masse nachströmt, wodurch der ganze Inhalt des Apparates in lebhafte Bewegung gebracht wird.

Um das Abschleudern zähflüssiger Füllmassen zu erleichtern, führt Claassen[7]) in die in Bewegung befindliche Schleuder-

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 658. — [2]) Ibid. 1902, II, S. 781. — [3]) Ibid. 1902, II, S. 408. — [4]) Ibid. 1902, II, S. 976. — [5]) Ibid. 1902, II, S. 165. — [6]) Ibid. 1902, II, S. 249, 414. — [7]) Ibid. 1902, II, S. 790.

trommel gleichzeitig mit der Füllmasse gesättigte oder schwach untersättigte Zuckerlösung ein.

Als Maßstab für die Zuckerzerstörung bei der Verarbeitung der Ablaufsirupe bezeichnet Claassen[1]) den Rückgang der Alkalität derselben und weist auf Grund mehrjähriger Beobachtungen nach, daß bei der alten Kastenarbeit die Zuckerzerstörung nicht unerheblich größer ist als bei den neueren Kornkochverfahren.

Inwiefern die Korngröße von eingelagertem Zucker auf die Haltbarkeit desselben von Einfluß sein kann, zeigt Winter[2]) an Versuchen mit Javazucker. Es stellte sich dabei heraus, daß das grobe Korn durchaus nicht immer, wie man wohl anzunehmen geneigt ist, eine Garantie für die bessere Haltbarkeit des Zuckers beim Lagern bietet.

Die sogenannte Schaumgärung steht nach Andrlik und Staněk[3]) mit dem Vorkommen von salpetrigsauren Salzen in Zusammenhang. Es gelang, einerseits in schäumenden Produkten Nitrite und in dem frei werdenden Gas Stickoxyd nachzuweisen, andrerseits das Schäumen in einer vollkommen normalen Melasse durch Zusatz von Nitriten und Ansäuern mit Milchsäure künstlich hervorzurufen.

Die Abwasserfrage bildete auch in diesem Jahre den Gegenstand umfangreicher Arbeiten der staatlichen Abwasserkommission, deren offizieller Bericht in Kürze veröffentlicht werden wird.

Thumm[4]) berichtet über die bei der Herstellung und dem Betrieb biologischer Abwässerreinigungsanlagen zu beachtenden allgemeinen Gesichtspunkte, sowie über die Erfahrungen, welche bezüglich des Oxydationsmaterials und dessen Körnung, der Aufnahmebassins und der Wasserzuleitung gemacht worden sind.

In der Zuckerfabrik Wendessen konnten nach Dunbar[5]) die Fabrikabwässer mittels des Oxydationsverfahrens unter Anwendung eines primären und sekundären Schlackenkörpers bei täglich zweimaliger Beschickung in ein Produkt verwandelt werden, welches den spezifischen Rübengeruch verloren hatte und beim Stehen an der Luft der stinkenden Fäulnis nicht mehr anheimfiel.

Im Raffineriebetriebe wird, wie Recht[6]) mitteilt, das Affinieren des Rohzuckers nach dem veralteten sogenannten Sirupverfahren mehr und mehr aufgegeben und durch das Wasserdüsenverfahren und die Affination mittels entwässerten oder überhitzten

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 104. — [2]) Ibid. 1902, II, S. 716. — [3]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1902, S. 228. — [4]) Mitteilungen aus der kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin, I. Heft, 1902, S. 86. — [5]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1901, II, S. 1014. — [6]) Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landwirtschaft 1902, S. 753.

Dampfes verdrängt, wodurch die Affinationsarbeit eine wesentlich reinere, einfachere und rationellere geworden ist.

Über Zuckerzerstörung und Zuckerverluste im Raffineriebetriebe liegen mehrere Arbeiten vor. Nach Wasilieff[1]) sind diese Verluste in den russischen Raffinerien, in denen allerdings fast ausschließlich inverthaltiger Sandzucker verarbeitet wird, nicht unerheblich. Werden jedoch, wie dies in Deutschland und Österreich der Fall ist, gesunde und invertfreie Säfte mit einer ihrer Reinheit entsprechenden Alkalität verarbeitet, so sind, wie Molenda[2]) nachweist, nennenswerte Verluste infolge von Zuckerzerstörung so gut wie ausgeschlossen.

Melasse und Melasseverwertung. Ein Verfahren zur Aufarbeitung des aus der Melasseentzuckerung gewonnenen Calciumtrisaccharates ist Steffen[3]) in Österreich patentiert worden. Danach wird Dünnsaft aus dem ersten oder zweiten Körper des Verdampfapparates, in welchem auch vorher Nachprodukte aufgelöst werden können, mit dem gereinigten Kalksaccharat vermischt, das ausgeschiedene Kalkhydrat von der gebildeten Zuckerkalklösung getrennt, diese aussaturiert und nach einer Filtration dem letzten Körper der Verdampfstation wieder zugeführt. Das Kalkhydrat wird zur Scheidung des Rohsaftes verwendet.

Die aus hellem Torf gewonnene Zuckermelasse steht nach Bornträger[4]) der Rübenmelasse an Zuckergehalt (etwa 22 Proz. der Trockensubstanz) weit nach und enthält auch nur geringe Mengen Kali, dafür aber bedeutend größere Mengen gummiartiger Stoffe als die Rübenmelasse.

Die zur Herstellung von Melassefutter verwendeten Materialien hat Molenda[5]) auf ihr Aufsaugevermögen untersucht und dabei ermittelt, daß Torfmull, getrocknete Biertreber, Leinschrot sowie Palmkern- und Kokosnußmehl vor allen anderen gebräuchlichen Stoffen die größte Aufsaugeenergie besitzen.

Die Annahme, daß die Haltbarkeit von Torfmelassefutter durch einen Feuchtigkeitsgehalt von über 25 Proz. beeinträchtigt werden könnte, ist durch Versuche von Herzfeld, Schrefeld und Stiepel[6]) widerlegt worden. Das beste Mittel, die Invertzuckerbildung, welche die Lagerfähigkeit übrigens nicht immer beeinträchtigt, zu verhindern, bietet vielmehr die Verwendung von nur gesunden, alkalischen Melassen zur Futterbereitung. Ferner wirkt nach diesen Versuchen der Torf schwach antiseptisch, auch vermag

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1902, II, S. 864, 957. — [2]) Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landwirtschaft 1902, S. 760. — [3]) Ibid. 1902, S. 579. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 787. — [5]) Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft 1902, S. 771. — [6]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 207.

er einen Teil der Nichtzuckerstoffe aus der Melasse zu absorbieren, wodurch der Geschmack der letzteren im Torfmelassefutter angenehmer wird.

Von neueren Melassefuttermitteln ist zu erwähnen das sogenannte „Peptonfutter“ und die „Milchmelasse“. Ersteres wird hergestellt aus dem Mageninhalt von Rindern und Schweinen sowie aus Rinder- und Schafblut, welches durch den Mageninhalt der Schweine peptonisiert und hierauf mit dem getrockneten Vormageninhalt der geschlachteten Wiederkäuer vermengt wird. Das getrocknete Produkt wird sodann mit Melasse vermischt. Zur Herstellung der Milchmelasse wird das Kasein und Eiweiß der Magermilch in ein griesförmiges Pulver von 30 bis 40 Proz. Wassergehalt verwandelt und dieses dann mit trockenen pflanzlichen Futterstoffen (Palmkernmehl, Maisschrot und dergleichen) und Melasse in der Kälte vermischt. Fütterungsversuche, welche Hansen[1]) mit diesen beiden Futtermitteln angestellt hat, ergaben, daß sowohl das Peptonfutter als auch die Milchmelasse brauchbare Futtermittel für Milchkühe sind.

Betriebskontrolle, Analyse und Chemie des Zuckers. Zur Bestimmung der Polarisation der Rüben haben in letzter Zeit die abgekürzten Verfahren der kalten wässerigen Digestion von Krüger-Primavesi und Sachs-le Docte viel Verbreitung gefunden. Die mit denselben erhaltenen Resultate zeigen nach Herzfelds[2]) Versuchen im großen und ganzen mit denen der Extraktion und heißen Alkoholdigestion gute Übereinstimmung.

Neue Apparate zur Gewinnung von feinem, für die kalte wässerige Digestion brauchbarem Rübenbrei aus zerkleinerten und unzerkleinerten Rüben, sowie zur Herstellung von Preßsaft daraus haben Herles[3]) und Pellet[4]) angegeben.

Weitere Versuche mit dem Krauseschen Verfahren haben, wie Herrmann[5]) mitteilt, ergeben, daß die Quotienten des Diffusionssaftes annähernd den nach Krause gewonnenen Quotienten des Saftes des entsprechenden Rübenmaterials entsprechen.

Stiepel[6]) schlägt vor, die Reinheitsbestimmung nicht, wie es Krause tut, im Digestionssaft, sondern in einem eigens dazu hergestellten Diffusionssaft vorzunehmen, und hat zu diesem Zweck einen analytischen Diffusionsapparat konstruiert.

Bei der Bestimmung größerer Mengen von Schwefelcalcium in der Knochenkohle darf, wie Rössing[7]) durch Beleganalysen

---

[1]) Deutsche landw. Presse 1902, S. 419. — [2]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 940. — [3]) Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft 1902, S. 26. — [4]) La sucrerie indigène et coloniale 1902, p. 6. — [5]) Zentralbl. f. d. Zuckerind. 1902, S. 627. — [6]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 493. — [7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1902, S. 610.

nachweist, die Oxydation der Sulfide durch Chlor oder Brom nur in alkalischer Lösung vorgenommen werden, weil sonst leicht Schwefelwasserstoff entweicht.

Gegen das Phenolphtalein als Indikator bei der Alkalitätsbestimmung im Rohzucker macht sich in Industriekreisen noch immer eine Opposition bemerkbar. Herberger[1]) fand, daß Phenolphtalein in Gegenwart gewisser organischer Substanzen von basischem Charakter farblos bleibt, obwohl andere Indikatoren deutlich reagieren, und daß freies Alkali bei Anwesenheit gewisser organischer Nichtzuckerstoffe durch Phenolphtalein nicht angezeigt wird. Auch Metallhydroxyde, die Kohlensäure des Lösungswassers und im Zucker enthaltene Bikarbonate üben eine ähnliche Wirkung aus. Um den Einfluß der Bikarbonate auszuschließen, empfiehlt Lauterbach[2]), die Lösung des Zuckers vor der Titration auf dem Wasserbade zu erwärmen. Zur Zeit sind in mehreren Fabriken einheitlich geregelte systematische Lagerungsversuche im Gange, welche dartun sollen, ob die Phenolphtaleinalkalität der Rohzucker zur Lagerfähigkeit derselben überhaupt in Beziehung steht.

Über die Fehlerquellen bei der Klärung invertierter raffinosehaltiger Zuckerlösungen mittels extrahierter Knochenkohle hat Reinhardt[3]) Versuche angestellt und gefunden, daß eine Lösung von reinem invertierten Rohrzucker beim Behandeln mit Klärkohle keine Veränderung erleidet, während in Lösungen mit mehr als etwa 2,5 Proz. Raffinose eine Erhöhung der Linksdrehung bewirkt wird. Verfasser erklärt diese Erscheinung als die Folge eines besonders starken Absorptionsvermögens der Klärkohle für die rechtsdrehende Melibiose.

Wiske[4]) bestätigte diese Annahme und zeigte, daß ein Zusatz von Klärkohle zur invertierten Saccharoselösung eine Drehungsveränderung deshalb nicht hervorruft, weil die durch Absorption von Dextrose und Lävulose entstandenen Fehler sich aufheben.

Über die Bestimmung des Rohrzuckers in gezuckerten Früchten hat Schmidt[5]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, auf Grund derer bereits im Vorjahre eine amtliche Vorschrift zur Ermittelung des Rohrzuckergehaltes in stärkezuckerhaltigen Früchten[6]) erlassen worden ist. Es soll nach derselben das Reduktionsvermögen der Zuckerlösungen gegen Fehlingsche Lösung vor und nach der Inversion bestimmt und aus der Differenz die vorhandene Rohrzuckermenge berechnet werden. Die wesentlich einfachere, auch bei Anwesenheit von Stärkezucker brauchbare Resultate ergebende optische Inversionsmethode soll deshalb nicht angewendet

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 609. — [2]) Die Deutsche Zuckerind. 1902, S. 353. — [3]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 113. — [4]) Ibid. 1902, II, S. 945. — [5]) Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte 1902, S. 284. — [6]) Jahrbuch 1901, S. 332.

werden, weil die Filtration der Lösungen angeblich ganz besondere Schwierigkeiten verursacht. Die vorgeschriebene Methode ist, wie der Verfasser zugibt, vom wissenschaftlichen Standpunkt aus nicht ganz einwandsfrei. Ein Fehler derselben ist unter andern auch der, daß das im Stärkezucker enthaltene Dextrin die Kupferreduktion stark beeinflußt, so daß man, wie Schrefeld[1]) zeigt, unter Umständen nur 81 Proz. des tatsächlich vorhandenen Rohrzuckers finden kann.

Bei der Untersuchung einer Melasseschlempe aus einer belgischen Melasse hat Bresler[2]) folgende Amidosäuren nachgewiesen: Amidovaleriansäure, α-Amidoisobutylessigsäure, Asparagin- und Glutaminsäure, Phenylamidopropionsäure und Tyrosin, ferner die drei Hexonbasen: Histidin, Arginin und Lysin.

Um Betain darzustellen, benutzte Staněk[3]) die Beständigkeit desselben gegen konzentrierte Schwefelsäure selbst bei hohen Temperaturen. Er ließ gleich große Mengen Melasse und Säure aufeinander einwirken, erhitzte auf 120 bis 130°, neutralisierte die mit Wasser verriebene Masse mit Kalkhydrat, trocknete und pulverisierte das erhaltene Produkt. Durch Auskochen mit Alkohol wurde das Betain in Lösung gebracht und in diese Chlorwasserstoff eingeleitet, wonach Betainchlorhydrat auskristallisierte.

Über die Gärung der Cellulose hat Omelianski[4]) eine Reihe Kulturversuche ausgeführt, dabei den spezifischen Bacillus der Cellulosegärung isoliert und zugleich erwiesen, daß die Methan- und Wasserstoffgärung der Cellulose durch zwei verschiedene Bakterien verursacht wird und daß das von anderer Seite für den Gärungsbacillus der Cellulose gehaltene Amylobacterium mit der Cellulosegärung nichts zu tun hat.

Da nach Neuberg[5]) die Einwirkung des Methylphenylhydrazins auf die Aldosen unter allen Umständen zu Hydrazonen führt und andrerseits die Bildung der Methylphenylosazone bei den Ketosen nur in essigsaurer Lösung erfolgt, benutzt Verfasser dieses Verhalten zur Trennung beider Zuckerarten. So gelang es leicht, Lävulose von Mannose, Galaktose, Rhamnose und Arabinose, etwas schwerer von Glukose und Xylose zu trennen.

Bei Versuchen über die melassebildende Wirkung des milchsauren Kalis fand Ilmer[6]), daß bei Temperaturen von 30 und 50° C. und einem Gehalt von 8 bezw. 14 Proz. milchsaurem Kali diesem eine melassebildende Wirkung nicht zugeschrieben werden kann. Erst bei einem Prozentgehalt von über 15 Proz.

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 204. — [2]) Die deutsche Zuckerind. 1902, S. 526. — [3]) Listy cukrowarnické 1902, p. 217. — [4]) Zeitschr. f. Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten 1902, II, S. 193. — [5]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1902, II, S. 237. — [6]) Ibid. 1902, II, S. 720.

konnte ein etwas höheres Lösungsvermögen für Zucker konstatiert werden.

Statistik und Nationalökonomie. Die Anzahl der im Berichtsjahre 1901/02 in Deutschland im Betriebe befindlichen Zuckerfabriken betrug wie im Vorjahr 395. Mit Rüben bebaut waren 476873 ha, verarbeitet wurden 15999781 Tonnen Rüben und produziert 2293296 Tonnen Zucker (Rohwert). Die Zuckereinfuhr belief sich auf 1908 Tonnen, die Ausfuhr auf 1216486 Tonnen. Der Konsum betrug 751756 Tonnen, d. i. pro Kopf der Bevölkerung 13,06 kg.

Im Jahre 1901/02 wurden auf der ganzen Welt erzeugt 10701511 Tonnen Zucker, wovon 3796100 Tonnen Kolonialzucker.

Am 5. März 1902 ist die Brüsseler Zuckerkonvention zwischen Deutschland, Österreich-Ungarn, Frankreich, Großbritannien, Belgien, den Niederlanden, Italien, Schweden und Spanien von den Delegierten dieser Länder provisorisch unterzeichnet worden. In der Zwischenzeit haben sich die Parlamente der beteiligten Länder damit beschäftigt und der Konvention, soweit es erforderlich war, zugestimmt, so daß ihr Inkrafttreten am 1. September 1903 außer allem Zweifel steht. Es ist demnach an der Zeit, einen kurzen Rückblick auf die Bestrebungen zur Beseitigung der Zuckerprämien zu werfen, welche bekanntlich den Hauptzweck der Konvention bildet.

Zur Zeit, als der Zucker noch meist in sehr unreinem Zustande ausschließlich in Europa aus überseeischen Ländern eingeführt wurde, entstanden in den Seehäfen Raffinerien, welche teils das Inland versorgten, teils ihre Ware wieder ausführten und in letzterem Falle die Steuer, welche sie auf den Rohzucker bezahlt hatten, zurückerhielten. Daraus ergab sich das Problem, die Ausbeute an raffiniertem Zucker aus einem bestimmten Gewicht Rohzucker von beliebiger Beschaffenheit zu ermitteln, dessen Lösung sich jedoch als unendlich schwierig erwies. Versuche dazu wurden durch England, Frankreich, Holland, Belgien und den Deutschen Zollverein 1864/65 in der Raffinerie des Rheinischen Aktienvereins zu Köln, und wiederum 1876/77 durch Deutschland allein in einer eigens zu diesem Behufe erbauten Versuchsfabrik zu Charlottenburg unternommen. Trotz großer Geldopfer und sorgfältiger Arbeit gelang es jedoch nicht, die gestellte Aufgabe in irgend befriedigender Weise zu lösen. Die Folge davon war, daß im allgemeinen die Drawbacks (Rückvergütungen) höher als die wirklichen Ausbeuten angesetzt und auf diese Weise zu versteckten Prämien wurden. Diese indirekten Prämien waren besonders groß, solange die Rübenzuckerfabrikation in den meisten Ländern des europäischen Kontinentes mit einer Materialsteuer belegt war, wobei dann der technische Fortschritt häufig dazu führte, daß die der gesetzlichen

Rückvergütung zu Grunde gelegte Ausbeute an festen Zuckern überschritten wurde und dadurch zeitweilig so hohe versteckte Prämien entstanden, daß durch Änderungen der Gesetze, die freilich wegen des ständigen Fortschrittes der Fabrikation immer nur von kurzer Wirksamkeit sein konnten, die Prämien zeitweilig reduziert werden mußten, um bald darauf wieder von neuem anzuwachsen.

Daher faßte bei den beteiligten Staaten schon ziemlich früh der Gedanke Fuß, diese Prämien sowohl im Interesse der Staatseinkünfte, als der Industrie durch ein internationales Abkommen zu beseitigen. Auf Anregung Belgiens fand im Jahre 1863 in Paris eine Zusammenkunft von Vertretern Frankreichs, Englands, Hollands und Belgiens statt, welche nach langen und mühevollen Verhandlungen die Konvention am 28. November abschlossen.

Diese Konvention ließ jeder der beteiligten Mächte völlige Freiheit bezüglich ihrer Steuern und Zölle unter der Bedingung, daß der Zoll auf Hutzucker (und gleichwertiger Produkte, wie gemahlener Zucker) als Standard für den Rohzuckerwert dienen müsse, welcher nach der Ausbeute an Hutzucker zu regeln war. Die Grundlage für die gesetzliche Ausbeute sollten eben die ungefähr ein Jahr lang fortgesetzten Kölner Versuche liefern. Die Konvention teilte die Rohzucker in vier Klassen ein, und zwar nach ihrer Farbe, wie dies damals handelsüblich war. Man glaubte nämlich damals noch, daß die Verunreinigung im Zucker der Färbung desselben proportional sei, und die Holländer kamen auf diese Weise zu ihren bekannten 20 Standards, von welchen Nr. 1 die dunkelste und Nr. 20 die hellste Farbe hat.

Die Kölner Versuche ergaben folgende Resultate:

Kl. 1 unter Nr. 7	holl.	Stand.	gaben	eine	Ausbeute	von	67	Proz. Hutzucker,
Kl. 2, Nr. 7, 8 u. 9	„	„	„	„	„	„	80	„ „
Kl. 3, v. Nr. 10 bis 14	„	„	„	„	„	„	88	„ „
Kl. 4, v. Nr. 15 bis 18	„	„	„	„	„	„	94	„ „

Es leuchtet ein, daß bei einer derartigen Einteilung von so weitem Spielraum die Beseitigung der Prämie nicht erreicht werden konnte, da die Raffinerien nunmehr Rohzucker des höchsten zulässigen Standards verarbeiteten und somit stets über den gesetzlich ermittelten Durchschnittszahlen blieben. Je höher also die Steuer war, desto höher war auch ihre Prämie. Im Jahre 1874 schaffte England die Zölle und Steuern auf Zucker ab, Frankreich hingegen erhöhte die Steuer auf im Inlande raffinierten Zucker von 47 Frk. per 100 Kilo auf 73,32 Frk.

Demnach hätte die Konvention von 1864 fehlschlagen müssen, selbst wenn sie ganz genau befolgt worden wäre. Es kamen aber noch zwei wichtige Umstände hinzu, welche sie ganz unwirksam machten. Zunächst lernte man bald dunkle Rohzucker von hoher

Ausbeute an raffiniertem Zucker herstellen, so daß man z. B. aus Zucker unter Klasse 7 des holl. Standard 88 und mehr Prozent Ausbeute erhielt, statt der gesetzlich festgestellten von 67 Proz. Ferner erfüllte Frankreich den Vertrag nicht in allen Punkten, indem es durch das Gesetz vom 7. Mai 1864 die Rohzucker nur in zwei Klassen, von unter 13 holl. Standard und die anderen von 13 bis 20 holl. Standard teilte, statt in die vereinbarten Klassen. Diese Haltung Frankreichs und die übrigen Schwierigkeiten verursachten die Auswechselung zahlreicher diplomatischer Noten, sowie längere Verhandlungen und Konferenzen, welche lediglich eine Hinschleppung der Angelegenheit bewirkten, bis in einer am 27. Dezember 1869 zu Paris unterzeichneten Erklärung der 30. Juni 1871 als letzter Termin für die Regelung der Streitpunkte festgesetzt wurde. Inzwischen brach aber der deutsch-französische Krieg aus, infolgedessen Frankreich seine Zuckersteuer successive von 45 Frk. auf 73,32 Frk. für die 100 Kilo steigerte. Dadurch wurde auch die Ausbeuteprämie der Raffinerien entsprechend erhöht, und infolgedessen stieg der Export an Hutzucker in Frankreich im Jahre 1886 bis zu der weder vorher noch später erreichten Ziffer von 240100 tons.

Inzwischen war es offenbar geworden, daß das holländische Standardsystem gänzlich ungeeignet für den vorliegenden Zweck war, weshalb der Wunsch laut wurde, dasselbe durch die Saccharimetrie zu ersetzen. Auch einige andere Änderungen der Konvention wurden für erforderlich gehalten. In einer am 11. August 1875 zu Brüssel abgehaltenen Konferenz wurde daher eine neue Konvention unterzeichnet, in welcher Frankreich und Holland sich verpflichteten, ihre Raffinerien unter die Oberaufsicht der Steuerbehörden zu stellen, während Belgien sich dazu verstand, seine damals bestehende prise en charge (d. i. die gesetzlich festgesetzte Ausbeute aus einem Rübensaft von bestimmtem spezifischen Gewicht) zu vergrößern und gleichzeitig den Zoll zu reduzieren. Das französische und belgische Parlament nahm die Konvention an, zur allgemeinen Überraschung wurde dieselbe aber von der holländischen Kammer verworfen. Am 1. Mai 1876 lief die erste Konvention ab, und es war noch kein neues Einverständnis erzielt.

Ebenso verlief eine neue Konferenz im Jahre 1876 bis 1877 zu Paris erfolglos. Zu dieser Konferenz hatten auch Deutschland, Österreich-Ungarn und Italien Einladungen erhalten, jedoch die Teilnahme abgelehnt. In dem folgenden Jahrzehnt wurde abermals seitens Belgiens ein vergeblicher Versuch zur Wiederaufnahme der Konvention gemacht, aber erst 1887 gelang es den Bemühungen des englischen Baron von Worms, die beteiligten Staaten von neuem, diesmal unter der Führung der englischen Regierung in London, zu vereinigen. An der daselbst am 2. Juli 1887 stattfindenden

Versammlung nahmen Vertreter Deutschlands, Österreich-Ungarns, Frankreichs, Rußlands, Italiens, Spaniens, Belgiens, der Niederlande, Dänemarks und Schwedens teil.

Nach wiederholten Unterbrechungen der Sitzung wurde in der Tat am 16. August 1888 von den meisten beteiligt gewesenen Mächten, nämlich Deutschland, Österreich-Ungarn, England, Rußland, Italien, Spanien, Belgien und Holland eine neue Konvention unterzeichnet. Frankreich hingegen gab eine spezielle Erklärung dahingehend zu Protokoll, daß es der Konvention nur für den Fall beitreten werde, daß alle Rohzucker und Raffinaden herstellenden Länder das Gleiche täten. Diese Erklärung kam einer völligen Ablehnung gleich. Im Jahre 1901 wurden die Verhandlungen wieder aufgenommen und diesmal, allerdings unter Wegbleiben Rußlands, zwischen Deutschland, Österreich-Ungarn, Frankreich, Großbritannien, Belgien, den Niederlanden, Italien, Schweden und Spanien abgeschlossen.

Im ersten Artikel der Konvention verpflichten sich die vertragschließenden Mächte, alle direkten oder indirekten Prämien bei der Ausfuhr von Zucker aufzuheben; im zweiten Artikel, die Fabriken und Raffinerien dem Niederlageverfahren zu unterwerfen und entsprechend einzurichten, d. h. sie Tag und Nacht zu bewachen; im dritten Artikel, den Überzoll (surtaxe) auf höchstens 6 Frk. zu bemessen, d. h. bei der Einfuhr von Zucker den Zoll um keine größere Summe über die Inlandssteuer zu erhöhen; im vierten Artikel, Zucker, welcher aus Prämien gebenden Ländern stammt, bei der Einfuhr mit Strafzöllen zu belegen; im fünften Artikel, nicht prämiierten Zucker aus Vertragsländern zum niedrigsten Einfuhrtarifsatz zuzulassen; im sechsten Artikel erhalten Italien, Spanien und Schweden die Erlaubnis, die surtaxe höher als 6 Frk. zu setzen, solange sie selbst keinen Zucker exportieren. Im siebenten Artikel wird eine ständige Kommission eingesetzt, welche darüber zu wachen hat, daß die Konvention innegehalten wird. Die folgenden Artikel regeln die Kündigung und das Verhältnis der englischen Kolonien, welchen man leider eine Ausnahmestellung eingeräumt hat.

Gleichzeitig mit der Nachsuchung um Zustimmung zur Konvention legte die deutsche Reichsregierung dem Reichstage ein neues Zuckersteuergesetz vor, welches unter dem 6. Januar 1903 vom Kaiser unterzeichnet worden ist. Die wichtigsten Bestimmungen desselben bestehen in der Aufhebung der Ausfuhrprämien sowie in der Herabsetzung des Inlandszolles von 20 auf 14 Mark für 100 kg Zucker.

Die Kontingentierung der Produktion ist in diesem Gesetze aufgehoben, doch machen sich lebhafte Bestrebungen in den Kreisen der Industrie geltend, die sogenannte Doppelkontingentierung ein-

zuführen, d. h. den bestehenden Rohzuckerfabriken sowohl als wie den Raffinerien amtlich eine Jahresproduktion für die Versorgung des Inlandsmarktes zuzuweisen, über welche hinaus ein Verkauf von Zucker für den Inlandskonsum nicht gestattet ist; derselbe muß also exportiert werden.

Ein ähnliches Gesetz ist in Österreich-Ungarn bereits angenommen. Mit demselben bezweckt man die Grundlagen für das Fortbestehen des Zuckerkartells unter der Konvention zu schaffen und damit die Möglichkeit, die surtaxe von 6 Frk. voll zur Preissteigerung des Konsumzuckers auf dem Inlandsmarkte auszunutzen. Ob nicht diese Ausnutzung durch den Import von Auslandszucker für den Konsum, welchen nach der Konvention kein Staat verhindern kann, stark geschmälert oder unmöglich gemacht werden wird, muß erst die Zukunft lehren. Desgleichen ist zweifelhaft, ob das von der Brüsseler Konvention eingerichtete Schiedsgericht das österreichisch-ungarische Kontingentierungsgesetz als legal, d. h. als mit der Konvention verträglich, anerkennen wird. Ein Protest Frankreichs dagegen liegt bereits vor.

Mit oder ohne Kontingentierung bedeutet die Konvention einen herben Schlag gegen die europäische Zuckerindustrie, der sich noch dadurch verschärft, daß Rußland der Konvention wider Erwarten bis jetzt nicht beigetreten ist. Wenn es alle Beteiligten mit der Konvention ehrlich nehmen, so wird unsere Zuckerindustrie voraussichtlich diese Prüfung überstehen. Es liegen aber bereits verschiedene Anzeichen vor, daß dies nicht der Fall sein wird, und es ist deshalb nicht unmöglich, daß die Konvention vielleicht ein rascheres Ende erreicht, als wie bei Schaffung derselben vorgesehen. Sie ist nämlich vorläufig auf fünf Jahre abgeschlossen.

---

2. Stärke- und Stärkezuckerfabrikation.

Landwirtschaftliches. Über das Einmieten von großen Mengen Kartoffeln, welches infolge des Aufschwunges des Kartoffelbaues sich immer mehr als notwendig erwiesen hat, sind von Appel [1]) Beobachtungen und Versuche angestellt worden. Außer der richtigen Anlage und Größe der Mieten ist für die Haltbarkeit der Kartoffeln eine geeignete Durchlüftung und eine ständige Kontrolle der Temperatur im Innern der Mieten von Wichtigkeit.

Fabrikation. Ein Apparat zum kontinuierlichen Entmischen von stärkehaltigem Rohmaterial ist Uhland [2]) patentiert worden.

---

[1]) Arbeiten aus der Biologischen Abteilung für Land- und Forstwirtschaft am Kaiserl. Gesundheitsamt 1902, S. 373. — [2]) D. R.-P. 126203.

Die Entmischung vollzieht sich als eine Folge der Differenz in dem spezifischen Gewicht der Fasern und Stärketeilchen, indem das zerkleinerte Rohmaterial, mit dem Auswaschwasser verdünnt, zum Bestreichen einer Siebfläche geführt wird.

Zur Gewinnung der Stärke aus stärkehaltigen Stoffen, besonders Reis, behandelt Leconte[1]) dieselben in ungemahlenem Zustande stufenweise mit immer schwächer werdenden Alkalilaugen und unterwirft sie dann nach dem Mahlen der Einwirkung eines elektrischen Stromes in einer alkalischen Flüssigkeit.

Um Stärke, sowie stärkehaltiges Material löslich zu machen, wird dasselbe nach einem der Société Anonyme „Trust Chimique" patentierten Verfahren[2]) in der Kälte bei Gegenwart von Wasser mit Ammoniumpersulfat behandelt.

Analyse. Hönig[3]) untersuchte eine größere Anzahl von Stärkesirupen besonders in Bezug auf die darin enthaltenen Dextrine und ermittelte, daß bei flüssigen Stärke- oder Kapillarsirupen die Gesamtmenge der Dextrine mehr als die Hälfte der Gesamttrockensubstanz ausmacht und daß von diesen die größere Hälfte durch Alkohol fällbar ist. Bei festem Stärkezucker ist die Menge derselben geringer und nur etwa zu einem Drittel durch Alkohol fällbar. Da die alkoholfällbaren Dextrine ein stärkeres Reduktionsvermögen besitzen wie Glukose, wird bei der Analyse von Stärkesirup auf Grund des Reduktionsvermögens der Zuckergehalt nicht unerheblich zu hoch gefunden.

---

[1]) Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft 1902, S. 587. — [2]) D. R.-P. 134301. — [3]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln 1902, S. 641.

Gärungsgewerbe.

Von

M. Delbrück und **O. Mohr.**

Literarisches. Von Werken, welche die Gärungsgewerbe betreffen und die im Laufe des Jahres auf dem Markte erschienen, mögen Erwähnung finden:

Goslich: Brauerei-Maschinenkunde, I. Teil. Berlin, Verlag von P. Parey.

Lafar: Technische Mykologie, II. Band: Eumyceten-Gärungen. Erstes Drittel. Jena, Verlag von G. Fischer.

Mayer: Lehrbuch der Agrikulturchemie, III. Band: Die Gärungschemie. 5. Aufl. Heidelberg, Verlag von C. Winter.

Neuville: Les ferments industriels d'Extrème-Orient, Paris.

Schönfeld: Die Herstellung obergäriger Biere. Berlin, Verlag von P. Parey.

Windisch: Das chemische Laboratorium des Brauers. Anleitung zur chemisch-technischen Betriebskontrolle für Studierende und Praktiker. 5. Aufl. Berlin, Verlag von P. Parey.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei. V. Jahrgang. Berlin, Verlag von P. Parey.

Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten. II. Jahrgang. Berlin, Verlag von P. Parey.

Bierbrauerei.

Statistisches und Rohstoffe. Die Anbauflächen für Sommergerste im Deutschen Reich betrugen nach amtlichen Er-

mittelungen [1]) im Berichtsjahre 1 644 025 ha gegen 1 859 265 ha im Vorjahre. Geerntet wurden 3 100 227 Tonnen gegen 3 321 102 Tonnen 1901. Die Welternte an Gerste beträgt nach Schätzungen des österreichisch-ungarischen Ackerbauministeriums [2]) 255 500 000 Doppelzentner. Die mit Hopfen bebauten Flächen umfaßten in Deutschland 36 739 ha gegen 37 599 ha im Vorjahre [3]), die darauf erzielte Ernte [4]) bezifferte sich auf 227 636 Doppelzentner gegen 125 188 Doppelzentner im Jahre 1901.

Ein- und Ausfuhr von Bier im deutschen Zollgebiet [5]):

Einfuhr:

	1902	1901
In Flaschen	1 812 Doppelzentner,	1 361 Doppelzentner
In Fässern	711 810 „	704 923 „

Ausfuhr:

	1902	1901
In Flaschen	385 098 Doppelzentner,	419 159 Doppelzentner
In Fässern	742 016 „	689 863 „

In einem Vortrage behandelt M. Delbrück [6]) die Hitzigkeit der Gerste; die Ursachen für die Neigung zum Warmwerden beim Mälzen können zum Teil in der Haufenführung und der Tennenbeschaffenheit liegen, in erster Linie aber kommt die physiologische Anlage, die chemische und mechanische Beschaffenheit der Gerste selbst in Frage, und in dieser Hinsicht gilt der Satz: Die kleinkörnige, eiweißreiche, dünnspelzige Gerste ist die hitzige. Überhaupt will Delbrück [7]) den Begriff „Hitzigkeit“ weiter ausgedehnt wissen auch auf andere pflanzliche Organismen oder Teile solcher, wie Hopfen, Kartoffeln, Hafer. Unter Hitzigkeit würde dann ganz allgemein ein physiologischer Zustand dieser Stoffe zu verstehen sein, gekennzeichnet entweder durch einen reichlichen Gehalt an Enzymen oder durch die Fähigkeit, reichliche Mengen Enzyme zu bilden. Diesen hitzigen Zustand, in dem leicht die Tätigkeit der Enzyme sich auf den Zellinhalt selbst erstrecken und so zum Verderben, zum Tode des Organismus führen kann, steht gegenüber ein ruhiger Zustand, in dem dieses gefährliche Übermaß an Enzymen fehlt, in dem infolgedessen ein Verderben der Stoffe nicht so leicht eintritt. Die Technik fordert daher ruhige Organismen, wenn es sich um Aufbewahrung, hitzige, wenn es sich um große Leistungen handelt.

---

[1]) Deutscher Reichsanzeiger 1903, Nr. 18. — [2]) Pester Lloyd 1902, Nr. 211, nach Wochenschr. f. Brauerei 19, 572. — [3]) Vierteljahrshefte z. Statistik d. Deutschen Reiches 1902, III. — [4]) Tagesztg. f. Brauerei 1903, Nr. 12. — [5]) Monatl. Nachweise über d. auswärtigen Handel d. deutsch. Zollgeb., Dezemberheft 1902. — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 122. — [7]) Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt f. Brauerei 1902, S. 11.

Remy[1]) hat Versuche angestellt, den Bitterstoff- und Aromacharakter des Hopfens durch chemische Hilfsmittel zu bestimmen. Bezüglich des Bitterstoffes wurde Gesamtbittersäure und α-Bittersäure, letztere durch Fällung mit eingestellter alkoholischer Bleiacetatlösung, bestimmt; es zeigte sich, daß sowohl Provenienz wie Sortencharakter von Einfluß auf den Anteil der α-Säure am Gesamthopfenbitter ist. Wegen des milderen Bitters der β-Säure dürfte für die meisten Verwendungsarten ein an Gesamtbitter reicher Hopfen den Vorzug verdienen, bei dem der Gehalt an α-Säure ein bescheidenes Maß nicht übersteigt. Weitere Versuche dienten dazu, den Senfölgehalt bei Hopfen verschiedener Herkunft zu bestimmen, da dieser Stoff als Ursache für das Auftreten des aromastörenden Knoblauchgeruchs des Hopfens angesehen wird. Die beobachteten Unterschiede lassen sichere Schlüsse noch nicht zu, doch zeigen im allgemeinen die elsässer Hopfen höheren Senfölgehalt als die bayerischer Provenienz.

Einen Beitrag zur Chemie des Hopfens geben M. Bamberger und A. Landsiedl[2]). Die Arbeit behandelt in erster Linie die Reindarstellung der α-Hopfenbittersäure und deren chemische und physikalische Eigenschaften. Als wahrscheinliche Formel geben Verfasser $C_{20}H_{28}O_5$ oder $C_{20}H_{30}O_5$ an. Der aus alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nicht fällbare Anteil, dessen Zusammensetzung $C_{27}H_{38}O_7$ zu sein scheint, konnte nicht völlig rein erhalten werden.

Mälzerei. F. Cerny[3]) hat Untersuchungen über den Gang der „Auflösung“ des Malzkornes vom Keimende zur Spitze angestellt, indem er verschieden altes Malz (fünf- und sieben- und zehntägiges) durch Schneiden in Keimhälften und Spitzenenden zerlegte und diese dann gesondert auf Extraktgehalt, Maltosegehalt im Extrakt, Würzenfarbe, Verzuckerungszeit, Bruch und Ablauf der Würze prüfte. Seine Befunde illustrieren sehr gut die bereits lange bekannte Tatsache, daß die Auflösung, von der ja die Güte des Malzes zum großen Teil abhängig ist, vom Keimende allmählich zur Spitze fortschreitet. In einem gewissen logischen Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen Untersuchungen von W. Windisch und R. Hasse[4]) über die Verteilung des Wassers im Gerstenkorn während der Weiche und des Keimprozesses und über die Verteilung der Diastase im keimenden Malz. Der erste Teil der Arbeit zeitigt das wichtige Ergebnis, daß sowohl bei der geweichten Gerste wie bei der keimenden Gerste das Keimende wesentlich wasserreicher ist als das Spitzenende; dasselbe Ver-

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 614. — [2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 461. — [3]) Österr. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1902, S. 17. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 584.

hältnis, nur noch wesentlich schärfer ausgeprägt, zeigt sich, wie zu erwarten stand, bezüglich der Verteilung der Diastase. Studien über das Weichen ist eine Arbeit von C. Bleisch und H. Will[1]) betitelt, die sich mit der Änderung des Enzymgehaltes, der Intensität der Atmung während der Weiche, dem Einfluß der Weichdauer auf Keimungsenergie und Keimkraft, der Bedeutung der Luftgegenwart während der Weiche für die Keimfähigkeit des Weichgutes beschäftigt. Die Anwendung der Luftwasserweiche in der pneumatischen Mälzerei hat nach Windisch[2]) nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Während bei der Tennenmälzerei durch Anwendung dieser Weichart der Malzschwund beträchtlich verringert und eine bessere Malzqualität erzielt wurde, trat beides bei pneumatischer Mälzerei nicht ein, in erster Linie wohl infolge der außerordentlich starken Lüftung, die sich notwendig macht, um die in angegebener Weise geweichte Gerste genügend kühl zu halten.

Im Anschluß an eine Arbeit, die sich mit dem begünstigenden Einfluß von Kohlensäure, Milchsäure und Asparagin auf die Diastasewirkung beschäftigt[3]), prüft O. Mohr[4]), da Milchsäure und Asparagin regelmäßige Bestandteile des Malzes sind und Kohlensäure immer in wechselnden Mengen in der Laboratoriumsluft enthalten ist, ob die Bestimmung der diastatischen Kraft nach Lintner durch Gegenwart verschieden großer Mengen dieser Stoffe beeinflußt wird. Es zeigt sich, daß bei Innehalten niederer Temperaturen (17 bis 18° C.) dieser Einfluß unwesentlich ist, bei höheren Temperaturen sich dagegen stark bemerkbar macht. Mit demselben Thema beschäftigt sich Ling[5]), der nachweist, daß das Kjeldahlsche Proportionalitätsgesetz, das der Lintnerschen Methode zu Grunde liegt, d. h., daß bei genügend großem Stärkeüberschuß die gebildete Maltosemenge der vorhandenen Diastasemenge proportional sei, bei Grünmalzen und sehr niedrig abgedarrten Malzen nicht zutrifft, daß vielleicht die Ursache in der Gegenwart begünstigender Stoffe, vor allem solcher saurer Reaktion zu suchen sei, deren günstiger Einfluß bei Gegenwart sehr kleiner Diastasemengen ganz besonders deutlich hervortritt. Nach Verfassers Meinung verlangt das Proportionalitätsgesetz sehr stark verdünnte Diastaselösungen.

Einige Arbeiten von E. Prior haben die Malzanalyse und Beurteilung des Malzes zum Gegenstand. So empfiehlt Verfasser[6]) außer den bei Malzanalysen üblichen Bestimmungen auch stets die diastatische Kraft festzustellen und die Kohlehydratbestim-

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 17. — [2]) Jahrb. d. Versuchs- und Lehranstalt f. Brauerei 1902, S. 276. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 94. — [4]) Ibid. 19, 313. — [5]) Journ. of the federat. Instit. of Brewing 1902, S. 443. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 455.

mungen in Malz und Würze eingehender zu gestalten. In einem anderen Artikel [1]) macht Prior auf einige Umstände aufmerksam, die die Ergebnisse der Malzanalyse beeinflussen können, wie z. B., ob man die verzuckerte Maische sofort nach beendeter Maischung mit Wasser auf 450 g auffüllt oder erst nach dem Abkühlen; die Menge Wasser, mit der das zerkleinerte Malz eingemaischt wird, u. s. w.

O. Saare [2]) hat eingehende Versuche über die Verwendbarkeit der Seckschen Laboratoriumsmalzmühle angestellt und kommt zu dem Ergebnis, daß die Mühle einen sehr brauchbaren Apparat darstellt, der bei gleicher Walzenstellung die Erzielung von Schrot derselben Feinheit an verschiedenen Untersuchungsstellen gewährleistet, der Schrote gibt, welche nach dem Verhältnis ihrer Anteile an Grobschrot, Gries und Mehl denen der Praxis sehr gut entsprechen. Saare empfiehlt dringend, Feinmehl und Schrot der Seckschen Mühle nebeneinander auf Extraktausbeute zu prüfen.

Neuere Untersuchungen Lintners [3]) bestätigen das Vorhandensein eines proteolytischen Enzyms im Malz. Lintner gewann feste Präparate durch Aussalzen konzentrierter Grün- oder Luftmalzauszüge mittels Ammonsulfat, die gleichzeitig stark diastatische und proteolytische Eigenschaften zeigten. Verfasser rechnet das proteolytische Enzym nicht zu den tryptischen, weil er keine weitgehenden Eiweißspaltungsprodukte auffand; doch stellte er selbst die Wirksamkeit des Enzyms, wie bereits Windisch und Schellhorn [4]) getan, auch in alkalischer Lösung fest. Fr. Weiß [5]), der sich ebenfalls mit dem Studium der proteolytischen Malzenzyme beschäftigt hat, macht es wahrscheinlich, daß sich im Malz mindestens zwei solcher Enzyme finden, deren eines peptischer, deren anderes tryptischer Natur ist. Die Temperaturkurven der Wirkungen beider sind verschieden, ferner ist ihre Empfindlichkeit gegen Antiseptika, vor allem Alkohol, sehr verschieden, letzterer unterdrückt die tryptische Wirkung vollständig.

Eine ausführliche Schilderung des geschichtlichen Entwickelungsganges der pneumatischen Mälzerei gibt Heinzelmann [6]).

Über die Mikroorganismen der Gersten- und Malzkörner und ihren Einfluß auf die Keimfähigkeit der Gerste berichtet T. Chrzasscz [7]), der besonders auf die reichhaltige unterspelzige Mikroorganismenflora hinweist, die infolge ihrer geschützten Lage auch durch Waschen nicht entfernbar ist.

[1]) Bayer. Brauer-Journ. 12, 288. — [2]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei 1902, S. 247. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 365. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 17, 411. — [5]) Dissertation, Kopenhagen 1902, durch Zentralblatt f. Agrikulturchemie XXXII, S. 129. — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 491, 506, 534, 546, 565. — [7]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 590.

Sudhausarbeit. W. Windisch und R. Hasse[1]) haben versucht, den Verlauf des Stärke- und Eiweißabbaues während des Maischens zu verfolgen; sie zeigen, daß während des eigentlichen Maischens teils Abbau koagulierbaren Eiweißes zu nicht koagulierbarem, teils Löslichmachen vorher unlöslichen Malzeiweißes stattfindet; bezüglich des Verzuckerungsvorganges machen Verfasser die Beobachtung, daß bereits unmittelbar nach dem bei 50° R. erfolgten und nur 15 Minuten währenden Einmaischen über 90 Proz. des gesamten, durch den Maischprozeß zu erlangenden Extraktes nicht nur gelöst, sondern auch bereits vollständig verzuckert sind. Zur Ausmessung von Pfannen, Bottichen u. s. w. gibt Windisch[2]) ein chemisch-titrimetrisches Verfahren an.

Bei Bestimmung der Ausbeute im Sudhaus sind, wie W. Windisch[3]) zeigt, beträchtliche Fehler insofern gemacht worden, als man bei der Umrechnung der gemessenen heißen Würze ebenso wie der im Gärkeller gemessenen Würze auf Normaltemperatur (17,5° C.) falsche Kontraktionsfaktoren anwendete. O. Mohr[4]) hat diese Faktoren neu experimentell bestimmt und gefunden, daß sich Würze bei der Abkühlung von 100° auf 17,5° um 4,2 Proz. kontrahiert, bei der Erwärmung von 5° auf 17,5° sich um etwa 0,2 Proz. ausdehnt. Eine Nachprüfung dieser Zahlen durch C. Bleisch[5]) gibt damit gut übereinstimmende Werte. Im allgemeinen steht auch Bleisch auf demselben Standpunkte wie Windisch[6]), daß für Gewinnung absolut zuverlässiger Zahlen die Ausbeutebestimmung im Gärkeller der im Sudhaus vorzuziehen sei.

Windisch[7]) berichtet über weitere erfolgreiche Versuche, den Läuterbottich durch die Filterpresse oder, wie er den Apparat bezeichnet, „das Maischefilter", zu ersetzen. Die Anwendbarkeit dieser Läutervorrichtung für belgische Verhältnisse war ja bereits dargetan, die neueren Versuche zeigen, daß auch Dekoktionswürzen erfolgreich durch die Filterpresse zu läutern sind. Die Vorteile der Filterpresse bestehen vor allem in wesentlicher Zeitersparnis und weiter in einer Ausbeutesteigerung infolge der ermöglichten Verwendung von Feinmehl. Ein Versuch, die Hülsen und das Mehl getrennt zu verarbeiten und nur die Mehlmaische durch die Presse zu läutern, hatte keinen rechten Erfolg, die Würze lief nicht so blank und auch langsamer, als wenn das ganze Malzkorn einschließlich der Hülsen zu Feinmehl vermahlen, vermaischt und filtriert wurde. Über vergleichende Versuche mit verschiedenen Filterpressensystemen berichtet Ganzenmüller[8]); diese Ver-

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 192. — [2]) Ibid. 19, 206. — [3]) Ibid. 19, 143. — [4]) Ibid. 19, 340. — [5]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 571. — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 166. — [7]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei 1902, S. 260. — [8]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 181.

suche beziehen sich auf die Leistungsfähigkeit der Pressen als Ersatz für die Trubsäcke, nicht aber als Abläuterungsvorrichtung.

Ein Verfahren zur Karamelisierung und Dunkelfärbung von Bierwürze ist J. A. Ruckdeschel[1]) patentiert worden, darin bestehend, daß man hoch konzentrierte Würze (nicht unter 20° B.) über einen geheizten Berieselungsapparat laufen läßt und sie dabei der Einwirkung eines Stromes heißer, steriler Luft aussetzt. Denselben Zweck verfolgt ein von E. Prior[2]) beschriebenes Verfahren, das darin besteht, daß ein Teil der Stammwürze während des Abläuterns der Hauptmenge in eisernen Druckgefäßen mit Rührvorrichtung zwei Stunden lang auf 2½ Atm. mit Dampf erhitzt und dann zur übrigen Würze in den Hopfenkessel gegeben wird.

Über die Rolle der Stickstoffsubstanzen in der Brauerei handelt ein Vortrag von Lintner[3]). Für die Verwendbarkeit einer Gerste für Brauzwecke scheint es weniger auf den Gesamtstickstoffgehalt anzukommen wie auf das Verhältnis, in welchem lösliche und unlösliche, koagulierbare und nicht koagulierbare Eiweißstoffe in Malz und Gerste vorkommen. Verfasser ist nicht der Meinung, daß im Sudprozeß größere Veränderungen in der Natur der Malzproteinstoffe vor sich gehen, so daß die für die Bierbereitung geeigneten Eiweißkörper: lösliche koagulierbare Eiweißstoffe als Bruch verursachende, Albumosen als Schaumhaltigkeit des Bieres bedingende Stoffe u. s. w., bereits durch Tennen- und Darrbehandlung gebildet werden müssen.

Gärung. Auf Grund theoretischer Betrachtungen schlägt H. Fischer[4]) folgende Definition für Gärung vor: Gärungen sind diejenigen durch niedere Organismen bewirkten bioenergetischen, der Atmung verwandten und sie ganz oder teilweise vertretenden Umsetzungen, deren Wesen in Umlagerung von O-Atomen innerhalb der gleichen Substanz, unter Entstehung neuer, vermehrter C-O-Bindungen besteht. Verfasser gelangt dann zu folgender Einteilung der Gärungserscheinungen:

aerob {
I. Das gesamte Atemmaterial wird oxydiert:
  A. Durch Atmosphär Sauerstoff:
    1. Oxydation von C-Verbindungen
      a) Endprodukt CO_2: Atmung,
      b) Endprodukt: organische Säuren (Essig-, Oxal-, Citronen-, Äpfelsäure).
    2. Oxydation von N-Verbindungen zu Nitrit und Nitrat.
    3. Oxydation von H_2S zu Sulfaten.
    4. Oxydation von FeO zu Fe_2O_3.
}

[1]) D. R.-P. 126957. — [2]) Bayr. Brauer-Journal 12, 108. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 671. — [4]) Zentralblatt f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 1902, II, S. 353 u. 385.

anaerob

B. Mit Sauerstoff, der durch Reduktion (von Nitrat, Nitrit, Sulfat) gewonnen ist.
C. Durch Einlagerung von H_2O-Molekülen: Harnstoffgärung.

II. Das Atemmaterial wird zersetzt, ein Teil oxydiert, der andere reduziert:
A. Intramolekulare Atmung bei höheren Organismen.
B. Echte Gärung durch Mikroorganismen.

M. Delbrück[1]) faßt in einem Vortrag die Punkte zusammen, welche für die Frage des Vergärungsgrades entscheidend sind: Zusammensetzung der Würze, einmal in Bezug auf die Kohlehydrate, vor allem das Verhältnis Maltose zu Dextrin, weiter in Bezug auf die Art und Menge der Eiweißstoffe — albumosereiche Würzen geben niedrig vergärende Bruchhefen, amidreiche hochvergärende Staubhefen —, Hefenrasse und physiologischer Zustand der Hefe — Hefe im sogenannten geilen Zustand gibt trotz eventueller Zymasearmut hohe Vergärung, weil sie Staubcharakter besitzt, Hefe in trägem, meist durch Zymasereichtum ausgezeichnetem Zustande gibt wegen des Bruchcharakters solcher Hefen niedere Vergärung —, Gehalt der Würze an indifferenten Stoffen entweder die Bewegung fördernder oder die Hefe niederschlagender, Gärtemperatur.

F. Schönfeld[2]) stellte vergleichende Beobachtungen über das Verhalten der beiden Hefetypen Saaz und Frohberg bei der Hauptgärung in untergärigem Bier an. Saaz besitzt ein schwächeres Vermehrungsvermögen, die Zellneubildung ist bei dieser Hefe rascher beendet als bei Frohberg, die Zellen gehen eher zu Boden. Saaz gärt intensiver an wie Frohberg, nach Beendigung des Wachstums wird ihr aber Frohberg überlegen. Die Kräusen fallen bei Saaz sofort nach Erreichung des Wachstumsabschlusses in sich zusammen, die Zellen ballen sich rasch zusammen und gehen zu Boden. Frohberg weist durchgängig größere Zellen auf, der Bodensatz bei Saaz ist viel lockerer, voluminöser. Auf Grund dieser Unterschiede ist es Schönfeld[3]) gelungen, Gemische beider Heferassen durch geeignete Gärführung zu trennen. Indem er immer den untersten Teil des Satzes der Bottichhefe zum Anstellen der neuen Gärung benutzte, konnte er durch neunmalige Durchführung der Hefe die hochvergärende Hefe vollständig entfernen; das umgekehrte Verfahren liefert reine Frohberghefe. Dies Ergebnis ist ein wichtiger Erfolg der praktischen Anwendung der Regeln der natürlichen Reinzucht nach dem Satzverfahren. Eine weitere Reihe von Artikeln aus der Feder des-

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 397. — [2]) Ibid. 19, 57. — [3]) Ibid. 19, 43.

selben Forschers [1]) behandelt die Stellhefe des Berliner Weißbieres, die insofern eine eigenartige Rolle in der Brauerei spielt, als sie ein in seiner Zusammensetzung ziemlich konstantes, durch bestimmtes Gärverfahren regelbares Gemisch von Hefe und Milchsäurebakterien darstellt. Weiter hat Schönfeld [2]) Untersuchungen angestellt über die Ursachen des Rotwerdens des Weißbieres, eine in manchen Brauereien fast chronisch auftretende Kalamität, aus denen sich ergibt, daß der Zutritt von Sauerstoff zu den ungekochten Würzen derartige Verfärbungen bewirkt, daß die Intensität mit der Dauer der Maischzeit zunimmt und bei Maischtemperaturen von 50° C. am intensivsten auftritt. Glasige Weizenmalze und Nitrat- oder Nitritgehalt des Brauwassers begünstigen die Verfärbung. Hohe Gärtemperatur und kräftige Gärung, ebenso Säuren, darunter Kohlensäure, wirken wieder entfärbend. Will [3]) hat den Einfluß des Furfurols auf Hefe untersucht. Die Frage hat ein praktisches Interesse, da nach Brand Furfurol ein normaler Bestandteil der aromatischen, röstigen Malze ist, ferner aber auch das Maischen nach Windisch Einfluß auf die Bildung dieses Körpers hat. Die mit einer größeren Anzahl Heferassen angestellten Versuche ergaben, daß das Furfurol zwar ein Hefegift ist, das zunächst entwickelungshemmend, in größeren Mengen tödlich wirkt, jedoch liegen selbst die für die Entwickelungshemmung nötigen Mengen so hoch, daß sie für die Praxis nicht in Frage kommen. Wie Verfasser schon früher beobachtet hat, findet während der Hefevermehrung eine Abnahme des Furfurolgehaltes statt, die um so ausgiebiger ist, je rascher und stärker sich die Hefe vermehrt.

Ein Verfahren zur Vergärung von untergärigem Bier, das insbesondere die Vergärung großer Mengen auf einmal (bis 2000 Hektoliter) gestatten soll, ist V. Lapp [4]) patentiert worden. Die Vergärung geschieht in großen geschlossenen Gärgefäßen unter Druck von 0,4 bis 1 Atm. bei Temperaturen über 10° C., im Durchschnitt bei 12 bis 14° C., bis der größte Teil des Zuckers vergoren ist. Durch Lüftung während der Gärung, die durch Einspritzen flüssiger Luft bewirkt wird, wird die Gärung beschleunigt. Nach vollendeter Hauptgärung wird das Bier rasch auf Lagerkellertemperatur abgekühlt und direkt vom Gärgefäß mit vollem Kohlensäuregehalt nach dem Lagerkeller geleitet. Die billigen leichten Biere läßt man gleich auf dem Gärgefäß nachgären und nachreifen und bringt sie direkt aus diesem zum Ausstoß.

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 146, 173, 197, 217, 229. — [2]) Jahrbuch d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei, Berlin 1902, S. 65. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 33. — [4]) D. R.-P. 134671.

Bier. Pasteurisiertes Bier läßt sich nach A. Bau[1]) leicht erkennen, wenn man das zu untersuchende Bier in geeigneter Weise mit Rohrzuckerlösung versetzt und das Gemisch eine Stunde bei 55° C. digeriert. Nicht pasteurisierte Biere enthalten noch wirksames Invertin, infolgedessen wird der Rohrzucker invertiert, was sich leicht durch den Polarisationsapparat beobachten läßt. Bei pasteurisierten Bieren ist das Invertin stark geschwächt, so daß keine oder doch nur eine wesentlich geringere Änderung im Polarisationsvermögen eintritt. H. Will[2]) berichtet über Beobachtungen an pasteurisierten Bieren, vor allem über die Natur der Bodensätze und ihre Ursachen. Bei normalen Bieren bestehen dieselben in allergrößter Hauptsache aus primären Glutinkörperchen, also Eiweißkörnchen, die bereits im Biere vor dem Pasteurisieren schwebten. Später ausgeschiedenes Glutin, Eiweiß in Flöckchen oder Häutchen weisen meist auf Verwendung nicht ganz normalen Bieres hin. Im allgemeinen neigen mäßig gehopfte, aus hoch und stark abgedarrten Malzen hergestellte Biere weniger zu Eiweißausscheidungen, wie solche aus lichten Malzen. Empfehlenswert ist es, durch scharfe Filtration die im Biere schwebenden Teilchen, wie Hefezellen, Glutinkörperchen, vor dem Pasteurisieren nach Möglichkeit zu entfernen. Die Flaschen müssen aufs sorgfältigste gereinigt und größte Sorgfalt auf Verschluß der Flaschen verwendet werden.

Über ein Stäbchenbakterium, das Trübungen im Lagerbier verursacht und das von den Entdeckern Bacillus fasciformis genannt wird, berichten F. Schönfeld und W. Rommel[3]).

Über ein 12½ Jahre altes ausgefrorenes Bier berichten Lang und Braun[4]). Die Zusammensetzung des Bieres war eine normale, abgesehen davon, daß durch das Ausfrieren eine starke Konzentration des Bieres stattgefunden hatte. Jedenfalls hatte dabei keine einseitige Ausscheidung von Bierbestandteilen stattgefunden. Der mikroskopische Befund ergab das Vorhandensein lebenskräftiger Milchsäurebakterien, wilder Hefe sowie von Saccharomyces apiculatus.

Verschiedenes. Einen Apparat zur raschen Bestimmung des Wassergehaltes in Körnerfrüchten, Malz und dergleichen, der gestattet, die Prüfung mit unzerkleinertem Material vorzunehmen, hat J. F. Hoffmann[5]) konstruiert. Derselbe beruht darauf, daß in dicht schließendem Metallkessel die zu untersuchende Substanz mit Schmieröl, dem etwas Terpentinöl zugesetzt ist, durch einen kräftigen Brenner rasch auf 180° erhitzt und kurze Zeit

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 44. — [2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 703. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 585. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 409. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 301.

bei dieser Temperatur erhalten wird, während welcher Zeit der größte Teil des Wassers abdestilliert und in einem graduierten, gekühlten Meßrohr aufgefangen wird. Indem man weitere Mengen Terpentinöl in den Kessel einfließen und überdestillieren läßt, treibt man den Rest Wasser aus. Das Maßrohr gestattet, nach Anbringung einer Korrektur direkt den Wassergehalt der untersuchten Substanz abzulesen.

Die bekannten Arsenvergiftungen durch Bier lassen die englischen Fachgenossen noch nicht zur Ruhe kommen; so behandelt J. H. Collins[1]) die Frage experimentell, ob Gerste aus arsenhaltigem Boden beträchtliche Mengen des Elementes aufzunehmen im stande ist, und er fand tatsächlich in allen auf arsenhaltigem Boden geernteten Gerstenkörnern Arsen, allerdings in nur sehr geringen Mengen. F. W. Richardson[2]) beschreibt Apparate, mit Hilfe deren er Arsen in Bier und anderen Malzflüssigkeiten durch die Gutzeitsche Methode nachweist. C. Pedersen[3]) hat die verschiedenen bekannten Arsenbestimmungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit zu demselben Zweck verglichen und kommt zu dem Ergebnis, daß die Marshsche Probe die geeignetste dazu ist.

Über den Wert der häufigsten in Brauereien verwendeten Desinfektionsmittel hat H. Will[4]) vergleichende Untersuchungen angestellt, die ergaben, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen das Antiformin in Bezug auf entwickelungshemmende und keimtötende Kraft am besten wirke, es eignet sich besonders als Reinigungsmittel für Gerätschaften. Mikrosol und Antigermin haben sich vorzüglich zum Anstrich von Wänden bewährt.

Spiritusfabrikation.

Statistisches. Im Berichtsjahre ist ein erheblicher Rückgang der Kartoffelproduktion gegenüber dem Vorjahre zu verzeichnen. Die Anbaufläche[5]) betrug 3 240 577 ha gegenüber 3 318 832 ha im Jahre 1901, die darauf erzielte Ernte 43 462 393 Tonnen gegen 48 687 261 Tonnen im Vorjahre. Mit diesem quantitativ geringeren Ertrag geht Hand in Hand ein qualitativ geringerer, der Stärkegehalt fast aller Sorten ist wesentlich geringer als im Vorjahre, so zeigten nach einer Notiz[6]) einige häufig angebaute Kartoffelsorten in beiden Jahren folgenden Stärkegehalt:

[1]) Journal of the Soc. of Chem. Ind. 21, 221. — [2]) Ibid. 21, 901. — [3]) Compt. rend. des trav. des Labor. de Carlsberg 5, 108. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 25, 113. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 26, 42. — [6]) Ibid. 25, 490.

	1902	1901
Daber	15,4 Proz.	20,9 Proz.
Imperator	13,5 „	19,0 „
Simson	19,0 „	20,0 „
Gelbe Rose	17,9 „	20,5 „
Silesia	16,4 „	20,9 „
Großer Kurfürst . .	16,9 „	18,5 „

Die Spirituserzeugung[1]) hat auch im Berichtsjahre, für welches die Kartoffelernte von 1901 maßgebend ist, noch eine weitere Steigerung erfahren und mit 4 243 890 Hektoliter gegenüber 4 059 121 Hektoliter im Jahre 1900/01 einen seit Bestehen der Branntweinsteuergesetzgebung vom Jahre 1887 noch nie erreichten Umfang angenommen. Da der Verbrauch an Alkohol gegenüber dem im Vorjahre keine beträchtlichen Änderungen erfahren hat:

	1901/02	1900/01
Verbrauch zu Trinkzwecken . . .	2 378 799 Hektoliter	2 409 598 Hektoliter
Verbrauch zu technischen Zwecken	1 114 230 „	1 161 516 „
Ausfuhr	219 626 „	187 994 „

so war die Folge, daß sich außerordentlich große Bestände an Spiritus anhäufen mußten, Bestände, deren Höhe die Fabrikanten veranlaßte, für die Campagne 1902/03 eine Produktionseinschränkung um 18 Proz. gegen die Durchschnittsproduktion der Jahre 1896/97 bis 1900/01 zu vereinbaren. Die Spirituserzeugung[2]) nach den verwendeten Rohstoffen belief sich im Etatsjahre 1900/01 auf:

Kartoffelbrennereien	3 302 780 Hektoliter
Getreidebrennereien	613 749 „
Melassebrennereien	83 797 „
Brennereien, die sonstige Stoffe verarbeiten	51 534 „

In Hefebrennereien wurden 430007 Hektoliter Alkohol erzeugt, die Hefegewinnung[3]) über die für 1901 zum ersten Male vollständige Zahlenangaben vorliegen, betrug 280859 Doppelzentner.

Malzbereitung, Verzuckerung der Stärke, Maischen. Bei Mälzung unabgelagerter Gerste, die im Berichtsjahre besonders mangelhafte Keimfähigkeit zeigt, empfiehlt F. Cerny[4]) einen Zusatz von Chlorkalkwasser zum Weichwasser, wodurch nicht nur eine Belebung der Keimungsenergie, sondern auch direkt eine Erhöhung ihrer Keimkraft hervorgerufen wurde. Ein weiterer Vorzug dieser Behandlung bestand darin, daß keine Spur von Schimmelbildung eintrat und ein Malz von rein hellgelber Farbe erzielt wurde.

O. Mohr[5]) studiert den Einfluß der Kohlensäure auf die Diastasewirkung und beobachtet, daß, während sehr kleine

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 459. — [2]) Ibid. 25, 173. — [3]) Ibid. 25, 184. — [4]) Österr. Brauer- und Hopfenztg. 1902, S. 219. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 94.

Diastasemengen bei Abwesenheit von Kohlensäure auf verschiedene Kartoffelstärkesorten von sehr ungleicher, aber in allen Fällen unter den gewählten Versuchsbedingungen sehr untergeordneter Wirkung sind, bei Gegenwart von Kohlensäure dieselben Diastasemengen übereinstimmend aus allen Stärkeproben 30 bis 32 Teile Maltose auf 100 Teile Stärketrockensubstanz bilden. Die bereits bekannte günstige Einwirkung von Asparagin und von Milchsäure auf die Diastasewirkung läßt sich bei Anwesenheit kleiner Mengen dieser Stoffe durch Kohlensäure noch weiter steigern, nach Überschreitung der Optimalmengen dieser Stoffe wirkt Kohlensäure hemmend auf den Verzuckerungsvorgang.

Henneberg[1]) hat sehr eingehende Versuche über das Verhalten des Amylomyces β in Kartoffelmaischen und anderen stärkehaltigen Flüssigkeiten angestellt, die dartun sollten, ob das sogenannte Amyloverfahren[2]) auf die Verhältnisse der Kartoffelspiritusfabrikation übertragbar ist. Die Arbeit ergab, daß, während Maismaische auch nach dem Aufschließen unter einem Druck von 3 bis 4 Atm. für die Entwickelung des Schimmelpilzes sehr günstig ist, beim Dämpfen der Kartoffeln unter Druck saure Stoffe entstehen, die das Wachstum des Pilzes lähmen. In weniger hoch erhitzten Kartoffelmaischen dürfte dagegen, soweit die Versuche bis jetzt zeigen, eine Verwendung des Pilzes möglich sein. Als großen Übelstand bemerkt Verfasser die außerordentliche Empfindlichkeit des Amylomyces gegen leicht sich einstellende Bakterieninfektionen.

Sein Verfahren zur Gewinnung von Alkohol aus Holz[3]) hat A. Classen[4]) weiter ausgebildet: er durchfeuchtet das Holz mit wässeriger schwefliger Säure und erhitzt es dann 30 bis 60 Minuten unter Rühren auf 120 bis 145° in geschlossenen Gefäßen. Nach dem Abblasen der freien schwefligen Säure wird das Holz ausgelaugt und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Neutralisieren zur Gärung angestellt. Erfinder will 25 Proz. vom Holzgewicht an Zucker erhalten, der zu 90 Proz. vergärbar sei.

Um bei Verarbeitung stärkearmer Kartoffeln Maischen von hoher Konzentration zu erhalten, empfiehlt E. Schlinke[5]) auf Grund angestellter Versuche, solche Maischen im Vakuum bei 55 bis 63° C. bis zur gewünschten Konzentration einzudampfen.

Hefe, Hefeführung, Gärung. Nachdem Albert bereits früher Hefe durch Behandeln mit Alkohol und Äther in eine Dauerform übergeführt hat, bei der die Zymase und die übrigen Hefenenzyme in wirkungsfähigem Zustande erhalten sind, ist dies

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 205, 217, 228, 261, 271, 290, 303, 313. — [2]) Dieses Jahrb. 1900, S. 344. — [3]) Ibid. 1901, S. 348. — [4]) D. R.-P. 130 980. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 176.

K. Albert, E. Buchner und Rapp[1]) in noch vollendeterer Weise durch Acetonbehandlung der Hefe gelungen. Die große Zahl der bekannten Hefenenzyme ist durch Rapp[2]) durch Entdeckung eines labartig wirkenden um ein weiteres bereichert worden. Besonders auffallend an diesem Enzym ist die Hitzebeständigkeit: bei 57° C. 25 Stunden lang erhitzt, hielt dasselbe ohne Schaden aus.

Darstellung des Eiweißes aus Hefe und Untersuchung der Spaltungsprodukte derselben bei der Säurehydrolyse hat eine Arbeit von K. Schröder[3]) zum Gegenstand. Bemerkenswert ist, daß unter diesen Spaltungsprodukten neben Aminosäuren, wie Leucin, Tyrosin u. s. w., nicht weniger wie ein Viertel des Gesamtstickstoffs in Form von Hexonbasen gefunden wurde.

Bokorny[4]) berichtet über die Tauglichkeit einiger Stickstoffsubstanzen zur Hefeernährung. Die untersuchten Stoffe sind, ihrem Wirkungsgrad entsprechend angeordnet, folgende: Albumosen, Glykokoll, Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin, Peptone, wobei Albumosen den geringsten, Peptone den höchsten Nährwert haben.

Glykogen aus Hefe haben O. Harden und W. J. Young[5]) dargestellt und bezüglich seiner Eigenschaften mit Austern- und Kaninchenleberglykogen verglichen. Die Analyse bestätigte die Kekulésche Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, die spezifische Drehung wurde etwas höher gefunden wie bei den beiden anderen Glykogenen: $[\alpha]_D^{16,5} = + 198,3^0$. Die Säurehydrolyse ergab Dextrose, aber, wie übrigens bereits auch von anderer Seite beobachtet worden, stets etwas weniger wie die berechnete Menge.

Über das Vorkommen und die Bildung von Glykogen in Brennereihefen, Preßhefen und obergärigen Brauereihefen berichtet W. Henneberg[6]); seine Resultate lassen sich in den Satz zusammenfassen, daß bei reichlicher Zuckergegenwart eine reichliche Glykogenbildung eintritt. In einer weiteren Notiz teilt derselbe Forscher[7]) mit, daß Saccharomyces apiculatus, eine Hefe, der alle diastatischen Enzyme fehlen, ein nur außerordentlich geringes Glykogenbildungsvermögen zeige.

Lange[8]) hat in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten[9]) den Einfluß des Endotrypsins (Hefenpeptase) auf Staub- oder Bruchcharakter der Hefe studiert und findet, daß Bruch- oder

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2376. — [2]) Zentralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde 1902, II, S. 625. — [3]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Patholog. 1902, II, S. 389. — [4]) Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 1902, S. 729. — [5]) Journ. of the Chem. Soc. London 81, 1224. — [6]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 378, 388, 398, 410, 420. — [7]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 553. — [8]) Jahrbuch d. Versuchs- und Lehranstalt f. Brauerei 1902, S. 11. — [9]) Dieses Jahrbuch 1901, S. 342.

Flockenhefen arm an diesem Enzym sind, während es sich in Staubhefen reichlich findet. Durch Warmlagern (bei 20 bis 25° C.) nimmt der Endotrypsingehalt in Bruchhefen zu und damit nehmen diese Hefen allmählich Staubcharakter an.

Zu dem Hauptpatent 127 355, das die Verwendung von flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe neben Milchsäure zur Hefensäuerung zum Gegenstand hat, hat der Verein der Spiritusfabrikanten[1]) ein Zusatzpatent genommen, nach welchem diese Säuerung durch Selbstsäuerung der Züchtungsflüssigkeit unter Anwendung passender Saatgemische von Spaltpilzen geschieht, die Maische nach erfolgter Säuerung behufs Abtötung der Spaltpilze erhitzt wird und eventuell das Säuregemisch aus der Flüssigkeit extrahiert und zu späterer Verwendung in konzentrierte Form gebracht wird.

Um die Denitrierung der Melassemaischen überflüssig zu machen, akklimatisiert H. Alliot[2]) die Hefe an die sonst störenden Bestandteile (flüchtige Säuren) der Melassen, indem er zu gärenden Zuckerlösungen die beim Kochen der Melasse mit verdünnter Schwefelsäure entweichenden und wieder kondensierten Stoffe in steigenden Mengen zugibt. Die so akklimatisierte Hefe kann in Reinzuchtapparaten ohne Verlust ihrer erworbenen Eigenschaften weitergezüchtet werden.

Neben der Hefenrasse Nr. II, die seit einer langen Reihe von Jahren in den deutschen Brennereien als Reinhefe sich ausgezeichnet bewährt hatte, aber zu Schaumgärung neigte, hat die Hefezuchtanstalt des Vereins der Spiritusfabrikanten[3]) eine neue Hefenrasse, Nr. XII, eingeführt, der diese Untugend abgeht. Über die Bedingungen, unter denen diese Hefe ihre Pflicht am besten tut, wird die laufende Campagne die nötigen Erfahrungen zeitigen, über die im nächsten Jahrbuch zu berichten sein wird.

Destillation, Rektifikation. Behufs Reinigung von Alkohol kühlt v. Schlichtegrol[4]) den Alkohol durch flüssige Luft oder dergleichen auf — 60 bis — 70° ab und filtriert durch ein ebenfalls gekühltes Kohlefilter von den ausgeschiedenen Verunreinigungen sofort ab. Ein ähnliches Verfahren wurde seinerzeit schon von Wendhausen, dem Erfinder der Kaltluftmaschine, empfohlen.

S. Young[5]) schlägt vor, um aus starkem Spiritus absoluten Alkohol zu gewinnen, den etwa 93 prozentigen Alkohol unter Benzolzusatz zu destillieren. Es werden dann drei Fraktionen er-

[1]) D. R.-P. 127 810. — [2]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 1902, S. 45. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 409. — [4]) Franz. Pat. 307 545, durch Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 358. — [5]) Proceed. Chem. Soc. 18, 104; vergl. Kap. Organ. Chemie.

halten: eine ternäre, aus Alkohol, Benzol und der Gesamtmenge des vorhanden gewesenen Wassers bestehende, eine binäre, Alkohol und den Rest Benzol haltend, und als dritte schließlich reiner Alkohol. Die Destillation muß zwei- bis dreimal unter erneutem Benzolzusatz gemacht werden, eine im Alkohol verbleibende Spur Benzol kann durch Destillation des wasserfreien Alkohols mit n-Hexan entfernt werden. So interessant vom theoretischen Standpunkt dieses Verfahren ist, so dürfte es wohl für die Praxis kaum von Bedeutung werden, bei den so häufigen Destillationen dürften denn doch die Verluste an Alkohol, die in die schwer zu trennenden Gemische übergehen, so bedeutend werden, daß das Verfahren zu kostspielig wird.

O. Emmerling[1]) berichtet über das Vorkommen von n-Butylalkohol im Kornfuselöl, aus welchem er den Alkohol in sehr geringen Mengen abscheiden und durch Überführen in das Jodür charakterisieren konnte.

Eine Arbeit von Marckwald[2]) beschäftigt sich mit der Trennung der Fuselamylalkohole, besonders mit der Isolierung des optisch-aktiven Amylalkohols. Als reichster Ausgangsstoff erwies sich das Melassefuselöl, das zu 48 bis 58 Proz. aus aktivem Alkohol besteht. Die Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation der Baryumamylsulfate.

Ein Verfahren von M. Savary[3]) bezweckt die Gewinnung der Kalisalze und des Glycerins und Nutzbarmachung des Stickstoffs aus Melasseschlempe. Die eingedampfte Schlempe wird mit Ammonsulfat versetzt, das ausfallende, schwer lösliche Kaliumsulfat durch Filterpressen abgeschieden, das Filtrat weiter eingedampft, im Vakuum durch überhitzten Dampf vom Glycerin befreit und der in der Kälte erstarrende Destillationsrückstand in Pulverform als Dünger verwandt.

Verschiedenes. Behufs Bestimmung von Kartoffelmehl in Preßhefe verreibt Hedebrand[4]) eine gewogene Menge Hefe mit Sodalösung, leitet Chlor in die Lösung, dekantiert dann mehrere Male mit destilliertem Wasser vom Bodensatz, den er dann auf ein gewogenes Filter bringt, nacheinander mit Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther wäscht und schließlich eine Stunde lang bei 100 bis 105° trocknet und als Stärke wägt.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Alkohol schlägt G. Argenson[5]) ein kolorimetrisches Verfahren vor, das darauf beruht, daß man den zu Aldehyd oxydierten Alkohol auf Fuchsin-

---

[1]) Ber. d. d. chem Ges. 35, 694. — [2]) Ibid. 35, 1595; vergl. Kap. Organ. Chem. — [3]) La sucrer. indig. et colon. 1902, S. 234, nach Zeitschr. für Spiritusindustrie 25, 291. — [4]) Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, S. 58. — [5]) Bull. de la Soc. chim. Paris 27, 1000.

lösung wirken läßt, die mit schwefliger Säure entfärbt ist. Die auftretende Färbung wird mit der einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung verglichen, nachdem man vorher einen entsprechenden Versuch mit einer Alkohollösung bekannten Gehaltes gemacht hat.

C. A. Heins[1]) ist ein Verfahren zum Klären von Wein und Spirituosen patentiert worden, das darin besteht, daß in der zu klärenden Flüssigkeit durch Zusatz von Zinksulfat und Ferrocyankalium in äquivalenten Mengen ein Niederschlag von Ferrocyanzink erzeugt wird, der beim Niederfallen die trübenden Stoffe mit zu Boden reißen soll.

Eine Methode zur Bestimmung des Äthylalkohols im Fuselöl geben O. Saare und H. Hanow[2]). Die Methode beruht darauf, daß der Alkohol dem Fuselöl durch Schütteln mit Chlorcalciumlösung entzogen, aus diesen Ausschüttelungen abdestilliert und im Destillat pyknometrisch bestimmt wird. Ein ganz ähnliches Verfahren läßt sich auch zum Bestimmen von Benzol in denaturiertem Spiritus anwenden. Der zu untersuchende Spiritus wird in Meßröhren, wie solche zur Bestimmung von Fuselöl im Rohfuselöl verwendet werden, mit dem dreifachen Volumen 50 prozentiger Chlorcalciumlösung geschüttelt und das Volumen des abgeschiedenen Benzols abgelesen.

Bezüglich der Savalleschen Prüfung von Sprit konstatiert Saare[3]), daß der Eintritt der Gelbfärbung wesentlich abhängig ist von der Art der Temperatursteigerung und der Konzentration der Schwefelsäure. Je konzentrierter diese ist und je schneller aufgeheizt wird, um so eher tritt Gelbfärbung auch bei feinsten Spriten auf.

Technische Verwendung. Auch im Berichtsjahre ist allseitig mit großem Eifer und schönen Erfolgen daran gearbeitet worden, die technische Verwendung von Spiritus zu fördern und zu erweitern. Die Fortschritte in dieser Hinsicht zeigten die Ausstellung für technische Verwendung von Spiritus im Februar in Berlin und diejenige Ende Mai in Paris. Der Schwerpunkt der technischen Verwendung liegt zweifellos in der Benutzung zu Kraft- und zu Beleuchtungszwecken. Was die Verwendung zu Kraftzwecken anlangt, so sind im Berichtsjahre im Institut für Gärungsgewerbe, Berlin, sehr interessante umfangreiche Untersuchungen[4]) an Spiritusmotoren in Bezug auf Brennstoffverbrauch, Brennstoffausnutzung u. s. w. angestellt worden. Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen ist das, daß der Spiritus trotz seines wesentlich geringeren kalorischen Wertes gegenüber Petroleum und Benzin

---

[1]) D. R.-P. 138062. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 68. — [3]) Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten 1902, S. 35. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 25, 247.

dennoch im Explosionsmotor mit diesen Stoffen in Konkurrenz treten kann, weil die Ausnutzung des Brennstoffes im Motor eine ganz hervorragende ist: über 30 Proz. des Wärmeinhaltes werden als mechanische Arbeit gewonnen. Ermöglicht wird dieser hohe Nutzeffekt durch die starke Kompression des Spiritus-Luftgemisches, die ohne Gefahr einer Selbstzündung bis zu einem Zehntel des ursprünglichen Volumens gehen kann, während sie bei Verwendung von Benzin oder Petroleum höchstens ein Drittel bis ein Viertel betragen darf. Von der Verwendung hoch karburierten, d. h. stark mit Benzol versetzten, Spiritus kommt man in Deutschland mehr und mehr zurück, weil bei Verwendung eines solchen Gemisches zwei wertvolle Eigenschaften des Spiritusmotors mehr und mehr verloren gehen: die Geruchlosigkeit und der Wegfall des Verschmierens des Motors. Auch auf dem Gebiete des Spiritusbeleuchtungswesens ist fleißig weitergearbeitet worden, namentlich spielen im Berichtsjahre die Dochtlampen, d. h. solche, bei denen eine besondere Vergasvorrichtung fehlt, eine große Rolle. Vor den Vergaserlampen haben sie den Vorzug der einfacheren Konstruktion und den weiteren, besonders vom Publikum geschätzten, daß sie ihr Licht sofort nach dem Anzünden leuchten lassen. Als ihnen noch anhaftender Nachteil ist der größere Spiritusverbrauch zu nennen. Neben diesen Dochtlampen sind auch Vergaserlampen, teils in verbesserten, teils ganz neuen Modellen auf dem Markt erschienen, von diesen sei nur eine sehr lichtstarke Lampe, die Säkularlampe, mit 250 HK Leuchtkraft erwähnt, die sich namentlich gut auch für Außenbeleuchtung bewährt hat.

In das Kapitel über technische Verwendung von Spiritus fällt auch ein Verfahren zur Gewinnung von nicht schmelzendem, gleichmäßig ohne Rückstand verbrennendem Hartspiritus[1]), den die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, durch Eintragen einer Lösung von Cellulosetriacetat in Eisessig in Brennspiritus gewinnen. Dabei scheidet sich ein voluminöser, 80 bis 90 Proz. seines Gewichtes Alkohol haltender Niederschlag aus, der durch Abpressen von anhängendem Alkohol und Eisessig befreit wird und nach kurzem Abtrocknen an der Luft das gebrauchsfertige Präparat darstellt.

Essigfabrikation.

Die Ein- und Ausfuhr von Essig, Essigsäure, Eis- und Holzessig im Gebiete des Deutschen Reiches[2]) für 1902 betrug:

	In Fässern	In Flaschen
Einfuhr	1 992 Doppelzentner	41 Doppelzentner
Ausfuhr	20 595 „	18 717 „

[1]) D. R.-P. 134 721. — [2]) Monatl. Nachweise über den auswärtigen Handel der Deutschen Zollgebiete. Dezemberheft 1902.

Zur Essigfabrikation wurden im Etatsjahre 1900/01 166329 Hektoliter Alkohol steuerfrei abgegeben.

Über Guajakreaktion bei Essigbakterien berichten W. Henneberg und R. Wilke[1]). Die Reaktion, die auf das Vorhandensein von Oxydasen deutet, fällt je nach Alter und Art der Bakterien sehr verschieden aus, am schönsten und häufigsten wurde die Blaufärbung bei Bacterium xylinum beobachtet.

In einer Reihe von Artikeln bringt G. A. Schrader[2]) Beiträge zur Erklärung der Vorgänge in den Essigbildnern. Er behandelt namentlich die Frage des Austausches und der Mischung der noch im Bildner enthaltenen Flüssigkeit mit anders zusammengesetzten Güssen experimentell. Derselbe[3]) hat einen Schnellessigbildner als Laboratoriumsapparat konstruiert, der im wesentlichen aus einem Glasturm in Form der Chlorcalciumtürme besteht, dessen oberer Teil die mit Essigbakterien besetzte zerschnittene Holzwolle enthält, dessen unterer Teil den abtropfenden Essig aufnimmt. Verfasser zeigt an Beispielen die Verwendbarkeit des Apparates zu qualitativen und quantitativen Untersuchungen chemischer und bakteriologischer Natur.

Einen neuen kastenförmigen Essigbildner hat J. Lenze[4]) konstruiert. Dieser besteht aus einer Anzahl nebeneinander liegender Kammern und ist somit im stande, eine größere Anzahl Bildner von bisher üblicher Form zu ersetzen.

Zwecks gleichmäßiger Verteilung der Güsse über die Bildner sind im Berichtsjahre wieder einige neue Drehkreuze an die Öffentlichkeit getreten, so ein solches aus Glas mit gebohrten und glasierten Löchern, eingeschliffenen Schenkeln und Auslaufspitzen, in einer Hartgummipfanne und Hartgummiführung laufend, von C. Grotefendt[5]), ein solches von H. Popper[6]), ebenfalls aus Glas, bei dem behufs Gewichtserleichterung und Verminderung des Reibungswiderstandes der Einfülltrichter mit dem Drehkreuz nicht fest verbunden ist, sondern mit seinem Ablaufrohr in einem im Bildnerdeckel sitzenden Kork steckt, und schließlich ein ebenfalls gläsernes von Frings[7]), das sich von den übrigen namentlich dadurch unterscheidet, daß es einen einzigen Spritzarm besitzt, der an einem T-förmigen Mittelstück sitzt, an dessen gegenüberliegender Seite der Arm durch ein Gegengewicht ausbalanciert ist.

Auf ein Preisausschreiben für Aufstellung einer Methode zum Nachweis von Essigessenz neben Gärungsessig sind eine Anzahl Arbeiten eingelaufen, die zwar die eigentliche Aufgabe nicht völlig lösen, die aber doch einige interessante Beiträge

---

[1]) Deutsche Essigind. 6, 213. — [2]) Ibid. 6, 285, 293, 301, 311, 317. — [3]) Zentralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 1902, II, S. 525. — [4]) Deutsche Essigind. 6, 214. — [5]) Ibid. 6, 149. — [6]) Ibid. 6, 10. — [7]) Ibid. 6, 269.

zu dieser Frage liefern. Rothenbach[1]) berichtet über diese Arbeiten: Eine Methode besteht darin, daß der zu untersuchende Essig mit alkoholfreiem Chloroform geschüttelt und der stark abgekühlte, getrocknete Chloroformauszug mit Nitriersäure (konzentrierte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure) versetzt wird. Bei Gegenwart von Gärungsessig bildet sich an der Trennungsschicht von Säure und Chloroform eine dunkelrote Zone, die um so schwächer ist, je mehr Essigessenz zur Herstellung des Essigs verwendet wurde. Bei Essig aus reiner Essigessenz bleibt die Reaktion aus. Eine andere Methode besteht darin, daß zu dem Essig etwas Jodlösung und konzentrierte Schwefelsäure gebracht wird. Beim Umschütteln geben Gärungsessige dunkelrote Färbung, die Flüssigkeit wird aber bald undurchsichtig trübe. Bei Gegenwart von Essigessenz, wenigstens wenn dieselbe in größerer Menge vorhanden, bleibt die Trübung aus. Die dritte Methode beruht auf einer relativen Beständigkeit des Essenzessigs gegen Permanganat im Vergleich zu Gärungsessig. Eingehende Nachprüfungen der Methoden zeigten, daß keine derselben den Zweck völlig erfüllt, daß aber wenigstens die erste und zweite mit Leichtigkeit gestatten, einen Gärungsessig von einem Essenzessig zu unterscheiden.

---

[1]) Deutsche Essigindustrie 6, 49, 59.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachsarten.

Im Laufe des Berichtsjahres verschied nach mehrjährigem schweren Leiden Dr. Robert Henriques. Die Übernahme der Redaktion der „Chemischen Revue über die Fett- und Harzindustrie" war ihm Veranlassung, seine Kräfte den genannten Industrien zu widmen. Er hat nicht nur die Zeitschrift aus bescheidenen Anfängen auf ein höheres Niveau gebracht, sondern auch durch eigene Veröffentlichungen gezeigt, welche Hoffnungen man auf ihn zu setzen berechtigt war. Leider ist es ihm nicht vergönnt gewesen, eine Reihe angefangener Arbeiten zu beenden.

Allgemeines.

Die neuere Theorie der Verseifung[1]) wird von Balbiano[2]) als nicht zutreffend betrachtet, weil er bei einem Versuche, Tribenzoin partiell zu verseifen, neben unangegriffenem Triglycerid auch Glycerin erhielt. Lewkowitsch[3]) zeigt aber, daß dies geradezu ein Postulat der Verseifungstheorie ist. Unter Hinweis auf frühere Mitteilungen wird auch die Hinfälligkeit einer andern von Balbiano erwähnten Möglichkeit, nämlich daß die Glyceride von hydroxylierten Fettsäuren sich bei den Versuchen Lewkowitschs im Verlaufe der partiellen Verseifung angereichert hätten, bewiesen.

Connstein, Hoyer und Wartenberg[4]) haben in einer sehr bedeutsamen Arbeit, betitelt „Über fermentative Fettspaltung",

[1]) Siehe dieses Jahrb. 8, 390; 9, 351. — [2]) Gazz. chim. ital. 32, (1), 265. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1903, S. 175. — [4]) Ibid. 1902, S. 3988.

ältere Versuche Greens und Sigmunds über die fettspaltenden Fermente in ölhaltigen Samen aufgenommen und die wichtige Beobachtung gemacht, daß nicht, wie ihre Vorgänger angenommen haben, die Säurebildung auf die Hydrolyse der Fette hemmend wirkt, sondern daß gerade die Gegenwart geringer Mengen von Säuren erforderlich ist, um weitgehende Fettspaltung zu bewirken. Als am geeignetsten erwies sich das in den Ricinussamen vorkommende Ferment. In einer wohlausgearbeiteten Reihe von Versuchen, in denen weitgehende, ja in manchen Fällen sogar vollständige Hydrolyse stattfand, haben die genannten Autoren die Bedingungen ermittelt, unter denen Verseifung der Fette stattfindet. Als wichtigste Bedingung neben der Anwesenheit von Wasser und verdünnten Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) ist die Erzielung einer vollkommenen Emulsion zu nennen. Bemerkenswert ist, daß bei den niedrigsten Glyceriden die Verseifung sehr unbedeutend ist und durch die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren hindurch bis zu den Glyceriden der am häufigsten vorkommenden Fettsäuren langsam ansteigend wächst, um z. B. bei palmitin-, stearin- und oleinreichen Fetten den Höchstwert zu erreichen. Daher begründen die genannten Autoren auf diese Beobachtung ein technisches Verfahren zur Verseifung von Fetten und Ölen, dessen Entwickelung man mit Spannung wird entgegensehen müssen. Hervorzuheben ist auch, daß die monovalenten Ester der Fettsäuren, wie Butylacetat, nur sehr geringer Hydrolyse unterliegen, während, worauf Lewkowitsch[1]) hinweist, bei der fettspaltenden Lipase die Hydrolyse der einfachen Ester viel leichter eintritt als bei den Triglyceriden.

Soweit die veröffentlichten Versuche Lewkowitschs gehen, hat die in der Leber vorkommende Lipase nur geringes fettspaltendes Vermögen gezeigt; es mag jedoch jetzt schon bemerkt werden, daß Versuche mit Steapsin zu weitgehender Hydrolyse geführt haben.

Wie der Berichterstatter[2]) ausführt, wird man wohl nun das erste Stadium des Ranzigwerdens auf Wirkung von Enzymen zurückführen können, die bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit genügend Wasser vorfinden, um die Hydrolyse der Glyceride einzuleiten[3]). Es muß dahingestellt bleiben, ob der Butter nicht eine Sonderstellung einzuräumen ist, da Orla Jensen[4]) in einer sehr ausführlichen Studie über das Ranzigwerden der Butter die Beteiligung eines Enzymes ausdrücklich in Abrede stellt und das Ranzigwerden nur der Einwirkung gewisser Mikroorganismen, insbesondere Oidium lactis, Cladosporium butyri, Bacillus fluorescens liquefaciens, zuschreibt.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 67. — [2]) Ibid. 1903, p. 67. — [3]) Vgl. dieses Jahrb. 7, 352. — [4]) Zentralbl. f. Bakteriologie, Parasitenkunde u. s. w. 1902, S. 12, 74, 108, 140, 171, 211, 248, 278, 309, 342, 367, 406.

In einer Studie über die Spaltung der Fette und Öle mittels verdünnter Säuren zeigt Lewkowitsch[1]), daß, während verdünnte Schwefelsäure ohne Einwirkung ist, mäßig konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 beim Kochen beträchtliche Hydrolyse der Glyceride zu bewerkstelligen im stande ist. Innerhalb 24 Stunden konnte bei Talg, Cottonöl, Rüböl, Walfischöl und Schweinefett eine bis 75 Proz. gehende Spaltung erhalten werden. Kokosnußöl wurde fast vollständig gespalten. Bei Ricinusöl scheint eine Polymerisierung der abgespaltenen Fettsäuren einzutreten, weshalb bei der analytischen Feststellung der gebildeten Quantität Fettsäuren Zahlen gefunden wurden, die nur auf etwa 25proz. Spaltung hindeuten. Der Zusatz freier Fettsäure, sowie auch der Zusatz einer Reihe sonst als Kontaktsubstanzen wirkender Körper führte keine Beschleunigung der Reaktion herbei.

Systematik. — Neue Fette und Wachse — Bestandteile der Fette und Wachsarten.

Allem Anscheine nach wird man mit dem Vorkommen gemischter Glyceride in den Naturprodukten häufiger zu rechnen haben, als bisher angenommen wurde. So hat Klimont[2]) aus Kakaofett ein bei 31 bis 32° schmelzendes Palmitooleostearin isoliert, während Fritzweiler[3]) aus demselben Fette 6 Proz. (des von Heise zuerst aufgefundenen) Oleodistearin abgeschieden hat; so hat auch Holde[4]) das im Vorjahre beschriebene Oleodimargarin (oder Oleodaturin) durch Darstellung des Chlorjodadditionsproduktes als einen unzweifelhaft einheitlichen Körper erwiesen, und so hat endlich Hansen[5]) aus Talg durch Kristallisieren aus Äther die folgenden gemischten Glyceride: Distearopalmitin, Dipalmitostearin, Dipalmitoolein, Stearopalmitoolein, erhalten. Der Identitätsbeweis für die vier letztgenannten Substanzen wurde mittels der Verseifungszahlen — und in den beiden letzten Fällen auch mittels der Jodzahlen — erbracht. Bedauerlich ist nur, daß für die Bestimmung der Verseifungszahlen gar zu geringe Substanzmengen benutzt wurden. Da aber Guth[6]) das Dipalmitostearin und Distearopalmitin synthetisch dargestellt hat (beschrieben als α-Stearodipalmitin und α-Palmitodistearin), so kann füglich kein Zweifel an der Existenz dieser Glyceride obwalten.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 66. — [2]) Monatsh. f. Chem. 1902, S. 51; vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 1901, S. 2636. — [3]) Arbeiten a. dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1902, S. 371. — [4]) Mitteil. a. d. Königl. Techn. Versuchsanstalt 1902, S. 62 und Ber. d. d. chem. Ges. 1902, S. 4306. — [5]) Arch. f. Hygiene 1902, [42], S. 1; Inauguraldissertation, Rostock 1902. — [6]) Zeitschr. f. Biologie 14, 78.

Hansen erblickte einen Zusammenhang zwischen dem so häufig beobachteten doppelten Schmelzpunkte der natürlichen höheren Triglyceride — wie Trimyristin, Tripalmitin, Tristearin — und der Existenz der gemischten Glyceride und neigte der Ansicht zu, daß reines Tristearin, sowie auch reines Tripalmitin im Talg nicht vorkommt, da er an reinem Tristearin einen zweifachen Schmelzpunkt nicht beobachten konnte. Es sollten sich vielmehr bei einer erhöhten Temperatur die reinen Triglyceride erst durch Umlagerung aus gemischten Glyceriden bilden, wie denn auch das von Hansen dargestellte reine Tristearin durch Umkristallisieren aus siedendem Amylalkohol erhalten worden war. Hiernach müßte aber Heintzs Tristearin, welches aus „reiner Stearinsäure“ nach der Berthelotschen Methode dargestellt worden war und aufs deutlichste zwei Schmelzpunkte zeigte, gemischte Glyceride enthalten haben, somit die „reine Stearinsäure“ beträchtliche Mengen von Palmitinsäure enthalten haben, was nicht sehr plausibel erscheint. Derselbe Vorwurf müßte auch Scheijs[1]) Beobachtungen, die den doppelten Schmelzpunkt bestätigen, treffen. Nun haben aber Kreis und Hafner[2]) gezeigt, daß das Stearin aus Schweinefett, obwohl letzteres bei 98° ausgelassen war, und trotzdem die bei konstanter Temperatur schmelzenden Kristalle in siedendem Amylalkohol eine halbe Stunde gehalten wurden, doch den doppelten Schmelzpunkt beibehielt. Der Widerspruch wird nun endgültig durch Guth gelöst, da er an dem von Hansen selbst dargestellten Tristearin sowie auch an den oben genannten gemischten Glyceriden den zwiefachen Schmelzpunkt konstatierte. Guth hat durch das Experiment festgestellt, daß im Augenblicke des ersten Schmelzens (bei 55° im Falle des Stearins) Wärme frei wird, und er erklärt demnach das Phänomen des doppelten Schmelzpunktes als die Folge einer Unterkühlung der einmal geschmolzenen und nicht wieder kristallinisch erstarrten Substanz.

Die letztgenannte Arbeit bringt außerdem einen sehr dankenswerten Beitrag zur Isomerie der Glyceride, indem Guth synthetisch die beiden theoretisch möglichen Distearine, Dipalmitine, Dioleine, Dibutyrine, Diisobutyrine aus dem Natriumsalz der entsprechenden Fettsäure und Dichlorhydrin, bezw. β-Dibromhydrin darstellte. Die Synthese der entsprechenden Monoglyceride und Triglyceride, sowie die Synthese der gemischten Glyceride: Palmitodistearin und der beiden isomeren Stearodipalmitine vervollständigte in recht willkommener Weise die Arbeit, die hoffentlich nur den Vorläufer weiterer Untersuchungen aus demselben Institute bildet.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 353. — [2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1902, S. 1122.

Die folgenden Fette sind als neu beschrieben worden: Datura-Öl (Holde[1]) aus den Samen von Datura Strammonium. — Öl aus den Samen von Daphne Gnidium (Semen coccognidii) (Peters[2]), wofür wohl am besten der Name Daphneöl zu wählen ist. — Das fette Öl aus den Beeren der Lindera Benzoin (Caspari[3]). — Zitronenkernöl (Peters und Frerichs[4]), in welchem nach der Oxydationsmethode Linolsäure und die beiden Linolensäuren nachgewiesen wurden. — Holunderöl von Sambucus racemosa (Zellner[5]) und von einer amerikanischen Spielart Sambucus racemosa arborescens (Byers und Hopkins[6]). Einige neue brasilianische Pflanzenfette sind ferner von Niederstadt[7]) beschrieben worden. An dieser Stelle sei auch genannt eine ausführliche Studie Jaeckles[8]) „Über die Zusammensetzung des menschlichen Fettes". Im Anschluß an diese Arbeit hat Jaeckle[9]) den Lecithingehalt einer Anzahl von Fetten und Ölen ermittelt, und zwar durch Berechnung aus der gefundenen Menge Phosphorsäure. Der höchste Gehalt an Lecithin wurde in den Fetten der Pflanzensamen festgestellt. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, ob dem Lecithingehalt eine Bedeutung für die Systematik zukommt.

Auf die Untersuchungen Arnauds: „Über die Konstitution der Taririnsäure[10])" und „Über die Spaltungsprodukte der Amidotaririnsäure" kann hier nur verwiesen werden, ebenso auch auf die Aufsätze Albitzkys[11]) „Zur Frage der Isomerisationsverhältnisse der Öl- und Elaidinsäure, der Eruka- und Brassidinsäure" und „Über die Oxydation ungesättigter Säuren mit dem Reagens von Caro".

Die als Umbellulsäure $C_{11}H_{22}O_2$ beschriebene Säure ist nach erneuten Untersuchungen Stillmann und O'Neills[12]) aus der Literatur zu streichen. — Der festen Säure in Elaeococcaöl (Tungöl) schreibt Maquenne[13]) die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ zu (vgl. S. 367).

Analytische Untersuchungsmethoden.

Wijs[14]) gibt eine Zusammenstellung der Literatur über die von ihm eingeführte Modifikation der Hüblschen Jodzahlbestimmung, deren Angaben und Beläge hoffentlich dazu beitragen werden, die Publikation unreifer Arbeiten zu verhüten. Aufmerk-

[1]) Mitteil. a. d. Königl. Techn. Versuchsanst. 1902, S. 66. — [2]) Arch. d. Pharm. 1902, (240), S. 56. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, p. 291. — [4]) Arch. d. Pharm. 1902, (240), S. 659. — [5]) Monatsh. f. Chem. 1903, S. 937. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, p. 771. — [7]) Ber. d. d. pharm. Ges. 1902, S. 144. — [8]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 1902, S. 53. — [9]) Ibid. 36, 535; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, S. 1062. — [10]) Compt. rend. 134, 473, 842. — [11]) Chem. Zentralbl. 1903, I, S. 318. — [12]) Amer. Chem. Journ. 1902, S. 327. — [13]) Compt. rend. 135, 696. — [14]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, S. 497.

samkeit sei auch gelenkt auf einen eingehenden Aufsatz Ingles[1]) über den Ursprung und die Natur der freien Säure, die sich bei der Jodadditionsmethode bildet. Im Gegensatz zu den früheren Ansichten, daß das Auftreten der Säure auf Substitution oder auf Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorjodadditionsprodukte zurückzuführen sei, wird gezeigt, daß die Bildung der freien Säure zu erklären sei durch die Einwirkung von Wasser auf die Chlorjodprodukte und daß die Menge der entstandenen Säure von der Struktur der ungesättigten Verbindung und der Menge des vorhandenen Wassers abhänge. Betreffs weiterer Ausführungen des genannten Autors muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Auch auf den Aufsatz F. W. Hunts[2]), der eine vergleichende Zusammenstellung über die Bestimmung der Jodzahl in Ölen gibt und das Jodbromid[3]) vorzieht, kann nur hingewiesen werden, sowie auch auf eine Veröffentlichung Harveys[4]), welch letzterer sich gegen die Jodbromidmethode und auch in einigen Punkten gegen Ingle wendet.

Bei der Untersuchung auf ungesättigte Fettsäuren werden die von Walker und Warburton[5]) gegebenen Zahlen für die Ausbeute an Hexabromiden wertvollen Anhalt liefern. Hervorgehoben sei, daß aus diesen im Laboratorium des Berichterstatters gemachten Bestimmungen sich ergibt, daß Maquennes Formel $C_{18}H_{30}O_2$ für die feste Säure des Tungöles zweifelhaft wird (vgl. S. 366).

Die Maumenesche Methode hat im Berichtsjahre Bearbeiter in Sherman, Danziger und Kohnstamm[6]) gefunden; die im Vorjahre[7]) gemachten Bemerkungen treffen auch für diese Arbeit zu.

Aus der Masse von Material, die über die Halphensche Probe im Laufe des Berichtsjahres veröffentlicht worden ist, sei nur hervorgehoben, daß Fütterungsversuche mit Baumwollsamenkuchen aufs unzweideutigste bestätigt haben, daß der chromogene Körper des Cottonöles in das Schweinefett übergeht (Fulmer[8]). Positive Halphenreaktion in Schmalz ist daher nicht als unzweifelhafter Beweis für das Vorliegen einer Verfälschung anzusehen. Dieselbe Schlußfolgerung für Butter ist aus Sjollema und Tullekens[9]) Aufsatz zu ziehen.

Eine theoretisch recht hübsche Methode für die Bestimmung von Glycerin haben Zeisel und Fanto[10]) ausgearbeitet. Das Glycerin wird mittels stärkster Jodwasserstoffsäure in Isopropyl-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 587. — [2]) Ibid. 1902, p. 454. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 11, 360. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 1437. — [5]) Analyst 1902, p. 237. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, S. 266. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 11, 360. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, S. 1148. — [9]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, S. 914. — [10]) Zeitschrift f. d. landw. Versuchsw. in Österr. 1902.

jodid übergeführt und das letztere in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat destilliert und als Silberjodid bestimmt. Die Belegzahlen für reines Glycerin sind zufriedenstellend. Doch für praktische Zwecke wird diese Methode keinen Eingang finden, da viel einfachere Verfahren gleiche Genauigkeit liefern. Für die Analyse der Handelsrohglycerine gibt die Methode jedoch, wie Lewkowitsch[1]) gezeigt hat, unbrauchbare Resultate.

Infolge der in den letzten Jahren auf dem Fettmarkte herrschenden Hausse haben viele Fabrikanten zu geringwertigen Rohmaterialien gegriffen, und daher kommt es, daß jetzt Rohglycerine vielfach niedere Fettsäuren enthalten. Wie Lewkowitsch[2]) zeigt, geben daher die Bichromat- und die Acetinmethode nicht mehr in allen Fällen die früher konstatierte Übereinstimmung[3]). Da die Bichromatmethode zu hohe Zahlen geben muß, soll dieselbe nur mit Vorsicht gebraucht werden. — Es muß daher auch Chaumeils[4]) Methode, die auf der Oxydation von Glycerin mittels Jodsäure basiert, aus dem gleichen Grunde als praktisch unnötig und wahrscheinlich auch als unbrauchbar angesprochen werden.

Obwohl nur indirekt mit der Fettanalyse in Verbindung stehend, sei doch, wegen der Wichtigkeit der Methode für die Seifenanalyse, auf einen Aufsatz Holdes[5]) „Die quantitative Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren in Seifen u. s. w.“ erwähnt. Holde verbindet Twitchells Methode mit der von Gladding[6]) gegebenen und bringt dann eine Korrektur an, die dem Berichterstatter recht willkürlich erscheint. Um hier Sicherheit zu haben, müßten, wie es der Berichterstatter getan hat[7]), Seifen im großen mit genau gewogenen Mengen Fett und Harz — und zwar verschiedenen Sorten Harz — hergestellt werden. Nur auf diese Weise kann ein zuverlässiger Anhalt für eine Korrektion geschaffen werden.

Technische Produkte.

Die folgenden Angaben bezwecken, nur eine gedrängte Übersicht der wichtigsten Aufsätze über einzelne Öle und Fette zugeben.

Im Gegensatze zu Hazura findet Fokin[8]), daß die Linolsäure unter den ungesättigten Säuren des Leinöls vorherrscht. Tylaikow[9]) beschreibt russisches Safloröl. Eine ausgedehnte Studie M. L. Phillipes[10]) über das Kapoköl bringt eine Bestätigung der von Tortelli und Pergami[11]) an anderen Ölen gemachten Beobachtungen insofern, als gezeigt wird, daß Kapoköl

[1]) Analyst 1903, p. 104. — [2]) Ibid. 1903, p. 104. — [3]) Vgl. Chemical Analysis etc., II., Edit. p. 808. — [4]) Bull. Soc. chim. 1902, (27), p. 629. — [5]) Mitteil. a. d. Königl. Techn. Versuchsanst. 1902, S. 41. — [6]) Chem. Analysis etc., II. Edit., p. 241 ff. — [7]) Ibid. p. 248. — [8]) Journ. Chem. Soc. 1902, Abstr. I, p. 740. — [9]) Chem. Repert. 1902, S. 86. — [10]) Monit. Scient. 1902, p. 728. — [11]) Siehe dieses Jahrb. 11, 358.

eine noch unbekannte Säure enthält, die sich beim Erwärmen leicht laktonisiert, so daß Säurezahlen und Verseifungszahlen und mithin die daraus errechneten mittleren Molekulargewichte stark differieren.

Wijs setzt seine systematischen Studien über die Jodzahl einzelner Öle und Fette fort in zwei Aufsätzen: „Die Jodzahl des Sesamöles“ [1]) und „Die Jodzahl des Dorschlebertrans“ [2]). Auf die Untersuchung der Glyceride des Olivenöles seitens Holdes [3]) und der Kakaobutter seitens Fritzweilers [4]) und Klimonts [5]) kann nur verwiesen werden. — Arbeiten über Butter- und Margarineuntersuchungen sind auch im Laufe des Berichtsjahres in nicht geringer Zahl erschienen, ohne daß jedoch erwähnenswerte Fortschritte zu verzeichnen wären. Es ist aber auch gar nicht zu erwarten, daß die spontanen Bemühungen einzelner Chemiker im stande sein könnten, diese überaus wichtige Frage in bedeutsamem Maße zu fördern. So manche einen Erfolg versprechende Arbeit muß unbeendet bleiben, und es scheint an der Zeit zu sein, daß seitens der Regierungen die nötigen Mittel beschafft werden, damit geeignete Kräfte in systematischer, schrittweise vorgehender Arbeit sich einem ernstlichen Studium dieser wichtigen volkswirtschaftlichen Frage widmen können. Bedenkt man, welche Summen die Butterindustrie repräsentiert, so scheint eine solche Forderung an den Staatssäckel gewiß berechtigt.

Im Hinblick auf die große technische Wichtigkeit der Metallseifen sei hingewiesen auf eine Studie Vultes and Gibsons [6]) über die Metallseifen aus Leinöl. Von rein wissenschaftlichem Standpunkte aus betrachtet ist es interessant, daß Kahlenberg [7]) in den Metallseifen ein Mittel gefunden hat, um die mehrfach vertretene Ansicht zu widerlegen, daß momentan verlaufende Reaktionen nur zwischen elektrolytisch dissoziierten Körpern möglich sind.

Dem Betriebsleiter werden die Mitteilungen Kasslers [7]) aus der Praxis über Destillation von Fettsäuren ein willkommenes Vergleichsmaterial bieten.

Technische Verfahren.

Auf industriellem Gebiete herrscht allenthalben ein reger Erfindungseifer, wie sich aus der Zahl der Patente entnehmen läßt. Sieht man von so manchem mit lärmender Reklame als neu hingestellten Verfahren ab und läßt man ferner, wie es an dieser Stelle geschehen muß, das Abenteuerliche und Unwahrscheinliche

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, S. 1. — [2]) Ibid. 1902, S. 364. — [3]) Ibid. 1902, S. 364. — [4]) Ibid. 1902, S. 364. — [5]) Ibid. 1902, S. 364. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, p. 215. — [7]) Chem. Revue 1902, p. 48, 74.

außer acht, so bleiben nur erwähnenswert: das Verfahren der Fetthydrolyse mittels Ricinussamen (s. oben), die Umwandlung der Ölsäure in die Stearinsäure (Leprince und Siveke[1]) durch Behandlung der Ölsäure im Wasserstoffstrome in Gegenwart einer Kontaktsubstanz, namentlich feinem Nickelpulver (vergl. Sabatier und Senderens Versuche S. 371). Diese Verfahren werden die Aufmerksamkeit der Techniker in der nächsten Zeit in Anspruch nehmen; augenblicklich ist ein Urteil noch unmöglich. Noch weniger spruchreif ist die von Liebreich patentierte Methode[2]), aus den natürlichen Glyceriden, durch Erhitzen mit Anilin und anderen Aminen, die Säurenanilide und wasserfreies Glycerin darzustellen. Das aus Talg und Anilin erhaltene Anilid besitzt einen hohen Schmelzpunkt, doch nach der Patentschrift zu urteilen, wird schon allein das lohnende Ausbringen des Rohmaterials auf Schwierigkeiten stoßen.

Die patentierten Verfahren für die Herstellung von Kunstbutter, soweit der chemische Teil der Fabrikation in Betracht kommt, haben wenig Anspruch auf Neuheit.

Zu den schon früher patentierten Jodfetten kommen jetzt Bromfette hinzu[3]). Ein weiterer Schritt ist nun die Darstellung gleichzeitig jodierter und sulfurierter Fette[4]).

Hertkorns Anspruch auf Herstellung von trockenfähigerem Leinöl durch Ausfrieren der festen Glyceride[5]) ist in der Meinung des Berichterstatters ein schwer ausführbares Verfahren, das an der Klippe der Tatsachen scheitern wird. Der Berichterstatter selbst hatte dieselbe Idee vor einigen Jahren in einer englischen Patentanmeldung schützen wollen, hat es aber nicht bis zur Patentnahme kommen lassen, da ihm die praktischen Versuche wenig ermunternde Resultate lieferten.

B. Erdöle.

a) Petroleum.

Theorie der Erdölbildung.

In Fortsetzung und Ergänzung ihrer ersten Arbeit[6]) zeigen Krämer u. Spilker in einem Aufsatze: „Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit dem Erdöl"[7]), daß das Wachs weitverbreitet ist und noch heute von Algen erzeugt wird. Die chemische Untersuchung eines typischen Algenwachses ergab, daß es neben

[1]) D. R.-P. 141029. — [2]) D. R.-P. 136274 u. 136917. — [3]) D. R.-P. 135835; Zusatz zu D. R.-P. 96495. — [4]) D. R.-P. 135043; Engl. Pat. 24321, 1901, u. Amer. Pat. 696900. — [5]) D. R.-P. 129809; vgl. auch Zusatz-Patent D. R.-P. 137306. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 9, 359. — [7]) Ber. 1902, S. 1213.

schwefelhaltigen und harzartigen Körpern hauptsächlich aus freien Fettsäuren und einem einsäurigen Ester besteht, dessen Säure wahrscheinlich eine 22 Kohlenstoffatome enthaltende gesättigte Säure ist, während der Alkohol 20 bis 22 Kohlenstoffatome enthält. Glyceride sind dagegen nicht vorhanden. Erneute Druckdestillationen von Erdwachs haben nun ergeben, daß sich doch dabei geringe Mengen von Wasser und Kohlensäure bilden. Ferner sind auch durch tagelanges Kochen minimale Mengen verseifbarer Substanz im Erdwachse nachgewiesen worden. Auf diese Befunde hin, im Verein mit dem Schwefelgehalt des Erdwachses, halten sich die Verfasser berechtigt, das Erdwachs als ein Durchgangsprodukt zwischen Algenwachs und Petroleum anzusehen. Das Fehlen von Kieselpanzern[1]) wird nun damit erklärt, daß Erdwachs einerseits und Petroleum andererseits der ursprünglichen Lagerstätte entführt worden sind, ersteres infolge Emportreibens in die Deckschicht durch den Gebirgsdruck, letzteres durch Absaugen in die Sandschicht des ehemaligen Meeresbodens. Die Verfasser ziehen daher ihre Erklärung der Petrolbildung aus Algenwachs der Engler-Höferschen animalischen Theorie, deren Schwierigkeit sie in Vorkommen von Schwefel im Petroleum erblicken, bei weitem vor.

Aschan[2]) stellt sich auf den Boden der Engler-Höferschen Theorie. Er bestreitet jedoch die unmittelbare Bildung der Naphtene bei der Druckdestillation von Glyceriden und will sie vielmehr als sekundäre Produkte der Erdöldestillation angesehen wissen, die aus dem „Protopetroleum" unter dem Einfluß von hohem Druck, hoher Temperatur und kondensierend wirkender Agentien entstanden sind. In der umfangreichen Arbeit sind eine Reihe von Versuchen angeführt, die die Schlüsse Aschans stützen sollen.

Die Theorie des mineralischen Ursprungs der Erdöle hat seitens Sabatiers und Senderens[3]) durch die Synthese von Petroleumkohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen in Gegenwart fein verteilter Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, eine wichtige Stütze erhalten. Wie bereits vor längerer Zeit an der Hand der Moissanschen Arbeiten an dieser Stelle ausgeführt wurde[4]), ist der Mineraltheorie Gleichberechtigung mit der Erklärung der organischen Entstehung des Petroleums nicht zu versagen. Dies hat auch Moissan[5]) neuerdings wieder betont.

Neue Petroleumquellen.

Über das Ölfeld von Newcastle, dessen Erschließung in Angriff genommen wird, berichten W. C. Knight und E. E. Slosson[6]).

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 360. — [2]) Annalen d. Chemie 324, 1. — [3]) Compt. rend. 134, 1185. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 6, 384. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, S. 48. — [6]) Bullet. Nr. 5 der Petroleum Series School of Mines. Univ. of Wyoming 1902.

Das Öl gehört zu den schweren Ölen; es ist daher arm an Brennölfraktionen und wird hauptsächlich Verwendung als Heizöl und zur Erzeugung von Schmierölen finden.

In der Nähe von Chanute, Kansas, ist ein großes Öllager erschlossen worden, das hauptsächlich für industrielle Zwecke Verwendung finden wird. Das Öl ist dem Ohio-Öle verwandt; in Bezug auf Ausbeute an Brennöl ist es dem Beaumont-Öle in hohem Maße überlegen; auch läßt es sich zum Unterschiede von letzterem leicht raffinieren. — Ein Öl, das aus der Sandalwood Spring bei Santa Clara, Cuba, hervorquillt (es wird mit dem irreführenden Namen Sandalwood Oil — oder Sandalina-Öl — belegt) enthält nur 3,3 Proz. Destillat unter 230° C. Die Hauptmenge siedet zwischen 230° C. und 330° C.; über 330° hinaus destillieren 11,3 Proz. Festes Paraffin ist angeblich nicht vorhanden. In der Hauptmenge soll das Öl, wie Stokes[2]) ausführt, aus Naphtenen bestehen.

Das Vorkommen von Naturgas bei Heathfield (Sussex), England, war zwar seit einigen Jahren schon bekannt, aber erst letzthin ist die Ausbeutung energisch in die Hand genommen worden. Bisher hat man erst 400 Fuß niedergestoßen und dabei einen Gasdruck von etwa 13 Atmosphären konstatiert. Das Gas entstammt dem Kimmeridge-Tone, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die zu erwartende Menge die in den Vereinigten Staaten (Pittsburg) vorhandene übertreffen wird. Das Gas besteht nach einer Analyse Dixon und Bones[3]) aus: Methan 93,16 Proz., Äthan 2,94 Proz., Kohlenoxyd 1,00 Proz., Stickstoff 2,90 Proz. Die Abwesenheit von Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff macht es besonders wertvoll als Leuchtgas sowie als Kraftgas, da es angeblich ohne weitere Reinigung zu beiden Zwecken unmittelbare Verwendung finden kann.

Hohen prozentualen Gehalt an Methan besitzt auch das Erdgas von Wels (Oberösterreich), worüber Stephani[4]) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht hat.

Um einen Anhalt zu haben über die in dem Erdgase aufgespeicherte Energie, sei hier hinzugefügt, daß nach dem offiziellen Berichte des United States Geological Survey für 1901 die Produktion an Naturgas, 20000 Kubikfuß Gas als einer Tonne Kohle äquivalent gesetzt, einer Menge von 8458600 tons Kohle entsprach und den Wert von 27067500 Dollars repräsentierte. Nicht weniger als 10297 Gasbrunnen waren in Tätigkeit, und die erzielte Ausbeute überstieg die des vorangehenden Jahres um 14 Proz.

---

[1]) Board of Trade Journal, 20. Febr. 1902. — [2]) Eng. and Mining Journal 1902, p. 347. — [3]) Proceed. Chem. Soc. 1903, p. 63. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 27.

Systematik.

Wischin hat zur Vervollständigung seiner Monographie über die Naphtene [1]) unter dem Titel: „Die cyklischen Polymethylene des Erdöles“ [2]) die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der cyklischen Polymethylene in den letzten zwei Jahren zusammengestellt.

Die Untersuchung der über 216° siedenden Fraktion des pennsylvanischen Petroleums hat Mabery [3]) zur Isolierung der in der folgenden Tabelle ausgeführten Kohlenwasserstoffe geführt.

Name	Formel	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	226°	—
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	236—238°	—
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	256—257°	—
Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	274—275°	—
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	288—289°	10°
Oktodekan	$C_{18}H_{38}$	300—301°	20°
Nonodekan	$C_{19}H_{40}$	210—212°, bei 50 mm	33—34°
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	230—231° „ 50 „	40—41°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei — 10°	$C_{22}H_{44}$	240—242° „ 50 „	—
Dokosan	$C_{22}H_{46}$	—	44°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei — 10°	$C_{23}H_{46}$	258—260°, bei 50 mm	—
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	—	45°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei — 10°	$C_{24}H_{48}$	272—274°, bei 50 mm	—
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	—	48°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei — 10°	$C_{26}H_{52}$	280—282°, bei 50 mm	—
Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	—	53—40°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei — 10°	$C_{27}H_{52}$	292—294°, bei 50 mm	—
Hexakosan	$C_{26}H_{54}$	—	58°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei— 10°	$C_{28}H_{54}$	310—312°, bei 50 mm	—
Oktokosan	$C_{28}H_{58}$	—	60°

Die beiden letzten flüssigen Kohlenwasserstoffe gehören der Acetylenreihe an; ihre Anwesenheit deutet auf eine Verwandtschaft des Öles mit den höher siedenden Fraktionen des kanadischen, kalifornischen und des Texas-Petroleums hin. — Ein anderer Aufsatz Maberys [4]) (mit Goldstein bearbeitet) „Über die spezifische Wärme und Verdampfungswärme der Paraffin- und Methylenkohlenwasserstoffe“ kann hier nur erwähnt werden.

Zaloziecki und Frasch [5]) haben ein eingehendes Studium des Gasolins aus galizischem Erdöle unternommen und durch sorgfältiges Fraktionieren zunächst 42 Fraktionen in Siedepunktsinter-

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 390. — [2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 334, 354. — [3]) Amer. Chem. Journ. 1902, p. 165; vgl. dieses Jahrb. 10, 392. — [4]) Amer. Chem. Journ. 1902, p. 66. — [5]) Ber. 1902, S. 386.

vallen von je 2 Graden zwischen den Grenzen 16° und 101° hergestellt. Sämtliche Fraktionen gaben beim Nitrieren mit einem aus 1 Tl. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure bestehenden Nitriergemische kristallinische Produkte vom Schmelzp. 65° bis zu 95° hinauf in einer Ausbeute von etwa 0,5 Proz. bis zu 9 Proz. Der hohe Stickstoffgehalt dieser Produkte (zwischen 19 und 20 Proz.) weist auf Trinitroderivate des Hexans hin, und zwar entweder des Äthylisobutyls oder Methyldiäthylmethans, auf deren Anwesenheit im russischen Öle Markownikoff bereits hingedeutet hatte. Hiernach würden sich nicht nur Kohlenwasserstoffe, die ein tertiäres Wasserstoffatom enthalten (wie bereits zuvor von Markownikoff gezeigt worden war), sondern auch tertiär-sekundäre Isokohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit nitrieren lassen. Die Schlußbemerkung Zaloziecki und Fraschs, daß Markownikoffs Schlüsse betreffs Einwirkung der rauchenden Salpeterschwefelsäure auf Paraffine hinfällig seien, weist Markownikoff[1]) in einer Abhandlung: „Über die Einwirkung der Nitroschwefelsäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe" als unbegründet zurück und präzisiert seine Ansichten dahin, daß die Nitroschwefelsäure (Nitriergemisch von 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure 1,53) bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf die Paraffine und Polymethylene sei. Zu den früher erbrachten Beweisen wird nun noch zugefügt, daß Dihexanaphten, Diheptanaphten, Dimenthyl, Äthylnaphten, Propylnaphten, Äthylmenthen, sowie Heptanaphten (Methylcyklohexan) von Nitroschwefelsäure nicht angegriffen werden. Da Markownikoff aus den gleichen Fraktionen des russischen Petrols reines m-Dinitrobenzol erhalten hatte, und da ferner Lachowicz im galizischen Öle Benzol nachgewiesen hatte, so bedarf Zaloziecki und Fraschs Arbeit noch einer Bestätigung. Wäre der Stickstoffgehalt der nitrierten Produkte nicht so hoch, so müßte man aus der Lektüre des Aufsatzes Markownikoffs schließen, daß auch Zaloziecki und Frasch m-Dinitrobenzol in Händen gehabt haben.

Auf zwei Arbeiten Zelinskys rein theoretischen Inhaltes: „Über optisch-aktive Naphtene"[2]) und „Über die Synthese von Methyl(1)cyklopentanol(1)"[3]) kann hier nur hingewiesen werden. Eine dritte Arbeit[4]) desselben Forschers: „Über eine direkte Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt cyklischer Polymethylenkarbonsäuren" (mittels der Grignardschen Reaktion) muß jedoch besonders erwähnt werden, da sie auf eines der wichtigsten technischen Probleme hinführt, nämlich die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in Säuren. Wie Zelinsky später der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, S. 1584. — [2]) Ibid. 1902, S. 2677. — [3]) Ibid. S. 2683. — [4]) Ibid. S. 2687.

russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft mitteilte [1]), ist ihm die Synthese der Säuren aus den cyklischen Kohlenwasserstoffen bis zu 10 Kohlenstoffatomen hinauf gelungen. Dies scheint einen wichtigen Schritt zur Lösung der trotz eifriger Bemühung bisher fast hoffnungslos erscheinenden Aufgabe zu bedeuten, aus den Paraffinen mit 16 und 18 Kohlenstoffatomen die entsprechenden gesättigten Fettsäuren herzustellen.

Zelinsky hat auch das häufig bearbeitete technische Problem, Petroleum in aromatische Kohlenwasserstoffe überzuführen, aufgegriffen. Da aber bei dem gegenwärtigen Stande der Benzolproduktion auf lange Jahre hinaus kein Bedürfnis für eine solche Quelle vorliegt, so muß es genügen, auf die Arbeit hinzuweisen [2]).

Den Unterschied zwischen Grosny- und Balachani- (Baku) Öl beschreibt Charitschkoff [3]).

C. Richardson und E. C. Wallace [4]) erhielten aus dem Beaumont-Öle Schwefelkristalle in einer Ausbeute von 0,25 Proz.; sie neigen der Ansicht zu, daß freier Schwefel im Öle vorkomme; dies wird auch dadurch gestützt, daß in dem Kalkstein, in welchem sich das Petroleum findet, freier Schwefel nachgewiesen wurde.

Untersuchungsmethoden.

Gill [5]) schlägt vor, die Verharzungsfähigkeit (Sauerstoffaufnahme) von Schmierölen mittels Nitroschwefelsäure zu bestimmen. Die dabei erfolgende Teerbildung soll zu der direkt (nach bekannten Methoden) ermittelten Sauerstoffaufnahme in Beziehung stehen.

Die Paraffinbestimmung in Petroleumrückständen, asphaltartigen Ölen, sowie in Gemischen von Asphalt und Petroleumrückständen nach der Holdeschen [6]) Vorschrift führt, wie Clifford Richardson [7]) angibt, zu unrichtigen Resultaten. Um die Methode auch für diese Fälle anwendbar zu gestalten, sei es erforderlich, die Rohparaffinlösung durch Behandlung mit Naphta und darauffolgendes Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure zu reinigen.

Ein neuer Ölprüfungsapparat wird von dem Konstrukteur G. Dettmar angelegentlichst empfohlen. Da bis jetzt noch nicht Beobachtungen vorliegen, die ein unvoreingenommenes Urteil zulassen, muß die Beschreibung verschoben werden.

Technologisches.

An dieser Stelle muß der bloße Hinweis genügen auf eine historische und statistische Skizze über die russische Petroleum-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 37. — [2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 68. — [3]) Chem.-Ztg. Repert. 1902, S. 179. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 316. — [5]) Journ. Chem. Amer. Soc. 1902, p. 467. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 7, 386. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 690.

industrie[1]), auf einen offiziellen Bericht Gulishambaroffs[2]) über die amerikanischen und russischen Ölindustrien mit besonderer Berücksichtigung des Texasöles für Heizzwecke, auf eine Studie R. T. Hills[3]) über das Beaumont-Ölfeld und andere Ölfelder in Texas; ferner auf zwei Aufsätze Ragosines über die holländisch-indische Petroleumindustrie und über die japanische Industrie[4]). Auch betreffs der Verwendung von elektrischer Kraft zu Bohrzwecken in den Bakufeldern[5]) und in Rumänien muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Kitson, der Erfinder des nach ihm benannten Lichtes[6]), hat eine Reihe weiterer Patente genommen, die sich auf Details beziehen und darum hier keine fernere Erwähnung finden können. In einer instruktiven Tabelle über die Kosten der Beleuchtung hat Lewes[7]) gezeigt, daß das Kitson-Licht gegenwärtig die billigste Beleuchtungsquelle darstellt.

Die Solaröle finden, namentlich in den englischen Gasanstalten, ausgedehnte Verwendung zur Aufbesserung der Leuchtkraft (Karburieren) des aus Steinkohlengas und Wassergas hergestellten Mischgases. Ross und Leather[8]) haben eine vergleichende Untersuchung der Solaröle aus amerikanischem Öl (Pennsylvania?), russischem Öl, Texasöl und Borneoöl in einem Laboratoriumsapparate angestellt. Es ergab sich, daß Borneoöl unter gleichen Bedingungen nur etwa den halben Wert der übrigen Öle für Vergasungszwecke besaß. Die Folgerungen, welche die genannten Autoren in Bezug auf die Konstitution der Öle aus den Vergasungsversuchen, sowie aus ihren Bromierungsversuchen ziehen, müssen jedoch mit Vorsicht aufgenommen werden.

Eine neue Verwendung der Mineralöle scheint sich durch die Elmoreschen Patente für die Konzentration der Erze[9]) zu eröffnen. Versuche im großen sind bereits vielfach angestellt, doch liegen abschließende Urteile hierüber noch nicht vor.

b) Braunkohlenöle.

Pauli[10]) hat für die Gewinnung der Paraffine aus Braunkohlenteer ein Verfahren patentiert, das die Erhitzung des Teeres mit siedendem Alkohol in Autoklaven zur Grundlage hat. Da der Patentnehmer in der Industrie tätig ist, muß man wohl annehmen, daß er der kommerziellen Seite dieser Erfindung genügende Aufmerksamkeit geschenkt hat.

---

[1]) Moniteur Scient. 1902, p. 107. — [2]) Petroleum Industrial and Technical Review 1902, p. 81. — [3]) Journ. Franklin Inst. 1902, p. 225, 263. — [4]) Ibid. S. 171, 186. — [5]) Ibid. p. 397. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 11, 370. — [7]) Journ. Gas.-Lighting 1902, p. 1025. — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 676 — [9]) Siehe dieses Jahrb. 11, 291 (1901); vgl. W. Mc. Dermott, Eng. and Mining Journ. 1903, p. 262, 292. — [10]) D. R.-P. 123101.

Im Schwefelwasser der Braunkohlenteere finden sich, wie Rosenthal[1]) nachgewiesen hat, Essigsäure, Propionsäure, normale Buttersäure, normale Valeriansäure und auch Brenzkatechin. — In den Basen der Braunkohlenteeröle hat Frese[2]) neben dem bereits von Rosenthal isolierten Pyridin auch die Anwesenheit von α-Pikolin konstatiert.

c) Schieferöle.

Garret und Smythe[3]) haben in Fortsetzung[4]) ihrer Arbeiten über die Basen des schottischen Schieferöles die folgenden Individuen aus der unter 164° siedenden Fraktion isoliert: Pyridin (in sehr geringer Menge), α-Pikolin, 2,6-Dimethylpyridin; 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin und 2:4:6-Trimethylpyridin.

Die Untersuchung der sauren Bestandteile des Schieferöles ist von Th. Gray[5]) in die Hand genommen worden, und seine Beobachtungen haben bisher das folgende Resultat ergeben: Das rohe Kreosot aus der bei der Redestillation des Schieferöles erhaltenen „grünen Naphta" enthält 5 bis 6 Proz. Phenol und 12 bis 15 Proz. o-Kresol. Die Hauptbestandteile des rohen Kreosotes bilden m-Kresol und Xylenole zu etwa gleichen Teilen. Unter den Xylenolen wurden die 1, 2, 4- und 1, 3, 5-Isomeren identifiziert. p-Kresol scheint zu fehlen, wie auch das Kreosol. Guajakol ist in nur sehr geringer Menge vorhanden.

Die schottischen Retorten sind bekanntlich am unteren Ende mit Rollen versehen, um die kontinuierliche Entfernung des totgebrannten Schiefers zu bewirken. N. Mc F. Henderson hat nun Patentschutz auf zwei gezahnte Rollen genommen[6]).

d) Asphalt.

Eine Monographie der nordamerikanischen Asphalt- und Bitumenlager ist von George E. Eldridge unter dem Titel: The Asphalt and Bituminous Deposits of the United States herausgegeben worden. Es ist dies ein von dem United States Geological Survey veröffentlichtes Werk und, wie nicht anders von den offiziellen amerikanischen Publikationen zu erwarten ist, in reichster Weise mit Karten und Zeichnungen ausgestattet. Obwohl der Verfasser sich hauptsächlich auf den Standpunkt des Geologen stellen will, wird dieses Werk dem Chemiker und Technologen ein unentbehrliches Nachschlagewerk sein müssen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 221. — [2]) Ibid. 1903, S. 12. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1902, p. 449. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 397. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 845. — [6]) Brit. Pat. 26647, 1901.

Vorwiegend chemischen Inhaltes ist der Aufsatz Harpers [1]: „Über Asphalte aus Texas". Der Verwirrung, die in Bezug auf die Nomenklatur der aus dem Asphalte mittels verschiedener Lösungsmittel isolierten Bestandteile herrscht, will der Verfasser ein Ende machen durch den Vorschlag, in Zukunft das in Petroleumäther lösliche Bitumen Petrolen und den in Petroläther unlöslichen, aber in Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandteil Asphalten zu benennen. Schließlich sei noch auf einen vor dem Budapester Kongreß des internationalen Verbandes für die Materialprüfung der Technik gehaltenen Vortrag J. Kovács: „Über Asphalt, sein Vorkommen, seine Verwendung und über einschlägige Untersuchungen" hingewiesen [2].

[1]) Bullet. of the University of Texas. Mineral Survey Nr. 3. — [2]) Chem. Revue 1902, p. 103, 130, 157.

Teer- und Farbenchemie I.

Von

Richard Meyer.

Biographisches. Schon in dem Berichte über die organische Chemie ist die Biographie A. W. Hofmanns erwähnt worden, welche Jacob Volhard und Emil Fischer im Auftrage der Deutschen chemischen Gesellschaft verfaßt haben und welche fast genau zehn Jahre nach dem Tode des großen Forschers dem chemischen Publikum übergeben wurde [1]). Ein Lebensbild Hofmanns ist zugleich die Geschichte der Teerfarbstoffe in ihrer ersten Phase, und so wird dieses meisterhafte Werk von den Vertretern der reinen Chemie und von denen der Technik mit gleichem Interesse gelesen werden — oder gelesen worden sein.

Am 28. Dezember 1901 starb in Wien plötzlich und unerwartet Hugo Ritter v. Perger. Geboren am 12. Februar 1844 in Wien, begann er seine Laufbahn als Reallehrer, widmete sich aber in den Jahren 1873 bis 1877 der Industrie durch Beteiligung an der Alizarinfabrik Przibram u. Co. zu Königsberg in Böhmen. 1879 wurde er als Lehrer der chemischen Technologie und Vorstand der chemischen Abteilung an die Staatsgewerbeschule in Reichenberg i. B. berufen, 1887 an das Technologische Gewerbemuseum in Wien und 1895 an das dortige Polytechnikum. In den Jahren 1876 bis 1886 publizierte er mehrere Arbeiten, welche hauptsächlich Derivate des Anthrachinons betrafen. Sein Hauptverdienst aber lag auf dem Gebiete des gewerblichen Unterrichtswesens; insbesondere für die Ausbildung wissenschaftlich geschulter Färber war er unermüdlich und sehr erfolgreich tätig.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, Sonderheft.

Die Farbenindustrie selbst beklagt einen Verlust durch den Tod von Heinrich Buff[1]). Er war ein Sohn des Gießener Physikers und ein Schüler A. W. Hofmanns, an dessen Untersuchungen über Methylviolett und Methylgrün er tätigen Anteil nahm. Im Jahre 1869 trat er als Teilnehmer in die Anilinfarbenfabrik von H. Tillmanns in Krefeld ein und hat seitdem in der Teerfarbenindustrie eine energische und fruchtbringende Tätigkeit entfaltet.

Literatur. Es ist eine sonderbare Erscheinung, daß Deutschland, welches seit Jahrzehnten die unbestrittene Führung auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie inne hat, bisher noch kein Fachorgan dieses wichtigen Zweiges chemischer Wissenschaft und chemischer Technik besaß. In Frankreich wurde 1897 die „Revue générale des matières colorantes et des industries qui s'y rattachent" begründet[2]), und auch in Deutschland wurde vor einiger Zeit ein analoger Versuch gemacht, der aber sehr bald wieder fallen gelassen wurde. Eine Erklärung ist vielleicht in den nahen Beziehungen zwischen der Farbentechnik und der reinen organischen Chemie zu suchen, welche es mit sich brachten, daß Arbeiten auf dem Gebiete der ersteren stets auch für die letztere von Interesse waren und daher ihren Platz in den der allgemeinen Chemie dienenden Zeitschriften fanden. Diese in Verbindung mit der immer mehr anwachsenden Patentliteratur gaben bis zu einem gewissen Grade auch ein Bild von der Entwickelung der Farbenchemie. Aber doch nur bis zu einem gewissen Grade! Denn der disponible Raum der allgemein wissenschaftlichen Zeitschriften wird immer knapper, und in den allgemein technisch-chemischen Zeitschriften konnten farbentechnische Fragen, in Rücksicht auf den Leserkreis, auch nicht immer mit der wünschenswerten Gründlichkeit behandelt werden. Überdies zeigen die Erfahrungen auf verwandten Gebieten, wie die Existenz eines besonderen Fachorganes stets anregend und befruchtend auf die Forschung wirkt. Es ist daher mit Freude zu begrüßen, daß die deutsche Farbentechnik jetzt ein solches erhalten hat: es wurde von A. Buntrock begründet und erscheint seit dem 1. Januar unter dem Titel Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, mit Einschluß der verwandten Gebiete der organischen chemischen Industrie, bei Friedr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig[3]). Nachdem nun der erste Jahrgang in 24 stattlichen Quartheften abgeschlossen vorliegt, kann der Versuch nur als glänzend gelungen bezeichnet werden. Zahlreiche Originalbeiträge hervorragender Fachmänner wechseln mit Mitteilungen aus der Praxis und eingehender Würdigung aller

---

[1]) Chem. Ind. **25**, 505. — [2]) Jahrb. **7**, 391 (1897). — [3]) Angekündigt im Jahrb. **11**, 373 (1901).

neuen Erscheinungen. Die Patentberichte sind vielfach durch die angeschlossenen kritischen Bemerkungen von besonderem Interesse. Überall ist die technische Bedeutung der besprochenen Produkte oder Verfahren je nach Bedürfnis durch Abbildungen, Druck- oder Färbeproben erläutert. Die Ausstattung ist über alles Lob erhaben. — Welche Bedeutung die neue Zeitschrift sich gleich bei ihrem ersten Schritt ins Leben errungen hat, findet einen prägnanten Ausdruck in den zahlreichen Zitaten, durch welche dieser Bericht auf sie verweist.

Zum 25jährigen Jubiläum des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands hat O. N. Witt eine Festschrift verfaßt, in welcher die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginne des zwanzigsten Jahrhunderts lebendig geschildert ist und in welcher auch die Teer- und Farbenchemie gebührende Würdigung gefunden hat.

Die Pariser Ausstellungsberichte desselben Verfassers[1]) sind in einem wenig veränderten Abdrucke unter dem Titel „Die chemische Industrie auf der internationalen Weltausstellung zu Paris 1900" erschienen. Sie enthalten das von dem Verfasser als Mitglied aller drei Instanzen des internationalen Preisgerichtes gesammelte Material.

Ferner hielt O. N. Witt am 21. März 1902 vor der Royal Institution in London einen Vortrag über die Fortschritte auf dem Gebiete der Farbenindustrie[2]).

Auch von R. Nietzki erschien ein „Vortrag" über die Entwickelungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe, und zwar als 6. Heft im 5. Bande der von F. B. Ahrens herausgegebenen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf einige Bemerkungen hingewiesen, in welchen J. H. van 't Hoff seine auf einer Studienreise durch die Vereinigten Staaten gemachten Wahrnehmungen zusammenfaßt[3]). Hiernach sind vor allem die elektrochemischen Industrien jenseits des Ozeans hoch entwickelt, weniger dagegen diejenigen Gebiete der chemischen Industrie, welche, wie die Farben- und Säureindustrie, gut ausgebildete Chemiker brauchen. Speziell die deutsche Farbenindustrie hat nach seiner Meinung von einer amerikanischen Konkurrenz für lange Zeit nichts zu fürchten — immerhin wird es gut sein, wenn wir in Deutschland hierauf nicht für alle Zeiten rechnen und stets des Satzes eingedenk bleiben, daß Stillstand gleichbedeutend ist mit Rückschritt.

---

[1]) Jahrb. 10, 400 (1900). — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 227, 351; Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 319. — [3]) Neue freie Presse v. 3. April 1902; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 274.

G. Schultz' Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe erschien in vierter Auflage. Der Plan ist derselbe geblieben, der Umfang aber gegenüber der letzten Auflage naturgemäß wieder erheblich gewachsen. Es sind 681 Farbstoffe aufgeführt, gegen 504 der dritten Auflage [1]).

Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation (Hannover, Gebr. Jänecke) ist der Titel eines Werkes, in welchem Joh. Walter, mit Zugrundelegung einzelner ihm aus eigener Erfahrung genau bekannter Fabrikationen die Einrichtung sowie den Betrieb mit allen den kleinen Handgriffen und Einzelheiten beschreibt, „welche für die Wissenschaft zwar größtenteils ohne Belang sind, dem Praktiker hingegen oft recht gelegen kommen". Speziell besprochen ist die Fabrikation der Safraninfarbstoffe, bei welchem Anlasse aber zahlreiche, auch in anderen Betrieben verwertbare Angaben gemacht werden. Das Werk, welchem genaue Zeichnungen der Fabrikapparate beigegeben sind, enthält eine Fülle von Belehrung, welche ebenso dem Betriebschemiker wie dem Technologen hoch willkommen sein wird.

R. Gnehm hat ein Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation herausgegeben (Berlin 1902, Jul. Springer), welches auf knappem Raume und in handlicher Form eine Sammlung der durch den Titel angedeuteten Vorschriften und Daten bietet.

Eine von M. A. Kunz verfaßte Schrift „Untersuchungen über das Phenanthren" (Berlin 1902, Jul. Springer) enthält, neben eigenen Experimentalarbeiten des Verfassers, eine in tabellarischer Form gehaltene Monographie über das Phenanthren und seine Derivate mit vollständigen Literaturnachweisen.

Endlich verdient noch ein Unternehmen kurze Erwähnung, obwohl es erst in Vorbereitung ist: das von dem Verein deutscher Ingenieure, unter Mitwirkung der Gesellschaft deutscher Chemiker, in Angriff genommene „Technolexikon". Dasselbe soll die in den verschiedenen Zweigen der Technik angewandten technischen Ausdrücke umfassen, und zwar in deutscher, englischer und französischer Sprache.

Auf dem Gebiete des Patentwesens ist zunächst zu erwähnen, daß am 25. Mai des Berichtsjahres das deutsche Patentgesetz 25 Jahre lang in Wirksamkeit war. Auf der in Düsseldorf abgehaltenen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker entrollte C. Duisberg [2]) ein lebhaftes Bild von dem Einflusse dieses Gesetzes auf die Entwickelung der chemischen Industrie. Wie durchgreifend sich die Verhältnisse seit seiner Inkraftsetzung

[1]) Jahrb. 6, 414 (1896). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1022.

geändert haben, kann kaum schärfer beleuchtet werden als durch den Hinweis auf die bekannte Tatsache, daß unter der Herrschaft des früheren preußischen Gesetzes der künstlichen Darstellung des Alizarins der Erfindungsschutz versagt worden war. — Ein von dem Präsidenten des Patentamtes dem Reichstage übermittelter Bericht [1]) läßt die wachsende Bedeutung des Patentwesens in Ziffern erkennen, die für sich selbst sprechen. Hier sei nur erwähnt, daß die Zahl der erteilten Patente von 4200 im Jahre 1878 auf über 10000 im Jahre 1901 gestiegen ist, und daß die Einnahmen des Patentamtes, welche 1878 etwa 400000 Mark betrugen, sich 1901 auf über 5 Millionen Mark bezifferten. Nicht uninteressant ist ferner die Mitteilung, daß die Beschwerden sich seit 1890 erheblich gemindert haben, und daß die verhältnismäßig größte Zahl derselben auf die chemischen Klassen fällt. — Interessante Mitteilungen aus der Geschichte des deutschen Patentgesetzes von 1877 bis 1902 machte J. Ephraim [2]). — Daß die Tätigkeit des Patentamtes nicht nur indirekten Nutzen bringt, ergibt sich aus der Statistik über das Jahr 1902, welche die Einnahmen des Patentamtes auf 5981007 Mark, die Ausgaben auf 3046570 Mark beziffert, so daß ein Überschuß von fast 3 Millionen Mark erzielt wurde [3]).

Nach verschiedenen Richtungen machten sich im abgelaufenen Jahre auch die Bestrebungen auf eine weitere Ausgestaltung des gewerblichen Rechtsschutzes geltend. Es tagte der dritte Kongreß für gewerblichen Rechtsschutz in Hamburg [4]) und der Kongreß der internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz zu Turin [5]). Unter anderem wurde dem Wunsche Ausdruck gegeben, daß die schweizerische Patentgesetzgebung baldigst eine Änderung im Sinne der Patentierbarkeit chemischer Erfindungen erfahren möge [6]). In ähnlichem Sinne sprach sich der Verein deutscher Chemiker in seiner Jahresversammlung aus; derselbe formulierte auch verschiedene Wünsche betreffend die weitere Ausgestaltung des Patentgesetzes und dessen Handhabung, auf welche hier aber nur verwiesen werden kann [7]). — Das Gleiche gilt von zwei, die Abhängigkeit der Patenterteilung vom Nachweis der praktischen Verwertbarkeit behandelnden Abhandlungen von A. Heller [8]) und H. Schön [9]).

Zum österreichischen Patentgesetze [10]) hat L. Munk einen Kommentar verfaßt, welcher im C. Heymannschen Verlage

[1]) Chem.-Ztg. 26, 243. — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 249. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 356. — [4]) Ibid., S. 501. — [5]) Ibid., 1902, S. 1068. — [6]) Ibid., S. 1072; vergl. a. Chem. Ind. 25, 231, 232, 422, 483; 26, 86. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 980, 1050; 1903, S. 121. — [8]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ing. 1902, S. 1373; Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1336. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 1246. — [10]) Vergl. Jahrb. 6, 394 (1896); 7, 391 (1897).

in Berlin erschienen ist. Über die Bestrebungen zur Verbesserung des englischen Patentgesetzes[1]) orientiert eine Korrespondenz in der Zeitschrift für Farben- und Textilchemie[2]). In das Kapitel des gewerblichen Rechtsschutzes gehört endlich auch die Feststellung, daß seit Jahren in deutschen Farbenfabriken vielfach Fabrikgeheimnisse systematisch ausgekundschaftet und an fremde, zum Teil ausländische Fabriken verkauft werden. In einem Falle konnten die Schuldigen ermittelt und einer exemplarischen, aber gerechten Strafe überwiesen werden[3]).

Über die wirtschaftliche Lage der Teer- und Farbenindustrie wurden unter anderem Angaben gemacht in der 25. Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands[4]). Danach hat sich, trotz des allgemeinen Rückganges, die Lage der Teerfarbenindustrie auch in den letzten Jahren relativ günstig gestaltet, während die Teerindustrie fortgesetzt unter niedrigen Preisen zu leiden hatte.

Der Teer und seine Bestandteile.

E. Lippmann und J. Pollak[5]) haben gefunden, daß viele aromatische Kohlenwasserstoffe charakteristische Färbungen geben, wenn sie, in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert, unter Kühlung mit einigen Tropfen Benzalchlorid versetzt werden. Beispielsweise gibt Naphtalin eine fuchsinrote Reaktion, Anthracen eine malachitgrüne, Phenanthren karminrot, Pyren smaragdgrün, nach einigem Stehen tiefblau, Picen nach einigen Sekunden olivgrün, Acenaphten dunkelblau, Chrysen erst hellgelb, dann hell-, zuletzt olivgrün.

Thiophenhaltiges Benzol — bezw. Thiophen — gibt, mit Thallinbase (Tetrahydro-p-oxychinolinmethyläther) und Salpetersäure von der Dichte 1,4 geschüttelt, eine intensiv methylviolette Färbung, welche noch bei einer Verdünnung von 1:100000 deutlich hervortritt. Auf Zusatz von Wasser verschwindet sie. Thiotolenhaltiges Toluol gibt ein reines Blau.

Zur Entfernung des Thiophens aus dem technischen Benzol soll man dieses nach E. Lippmann und J. Pollak[6]) mit 15 Proz. Chlorschwefel 192 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, darauf mit Wasserdampf destillieren, mit verdünnter Alkalilauge waschen und mit Chlorcalcium trocknen. — Denselben Zweck erreicht man, wie O. Dimroth schon vor einigen Jahren berichtet[7]),

[1]) Jahrb. 10, 401 (1900). — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 198. — [3]) Chem. Ind. 25, 511; Chem.-Ztg. 26, 1033. — [4]) Chem. Ind. 25, 472. — [5]) Monatsh. f. Chem. 23, 670. — [6]) Ibid. 23, 669. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 759 (1899).

durch Behandlung des thiophenhaltigen Benzols mit Mercuriacetat. Verfasser hat neuerdings[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß das dabei entstehende Thiophendiquecksilberoxyacetat, $C_4H_2S(Hg.O.COCH_3)Hg.OH$, durch Destillation mit verdünnter Salzsäure unter Regenerierung des Thiophens zerlegt wird. Er bezeichnet dies als die bisher einzige Methode, um aus Gemischen von Benzol und Thiophen die beiden Bestandteile quantitativ zu trennen und jeden in reinem Zustande ohne Verlust zu isolieren.

Eine Sicherheitsvorrichtung an Benzollagerfässern ist von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation konstruiert worden[2]).

J. Boes[3]) machte Mitteilungen über die Methylindene des Steinkohlenteers. Er isolierte aus der Fraktion 200 bis 210° ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{10}$, welches bei der Oxydation Hemimellithsäure und Trimellithsäure lieferte. Hieraus kann auf die Anwesenheit von 4(7)- und 5(6)-Methylinden geschlossen werden[4]). — Die Fraktion 220 bis 230° würde, nach den erhaltenen Oxydationsprodukten „4,6- und 5,7-Dimethylinden in größter, 4,5-, 4,7- und 4,6-Dimethylinden in geringster und 5,6-Dimethylinden in minimaler Menge“ enthalten.

Derselbe[5]) isolierte aus dem Steinkohlenteer das bei 204 bis 205° siedende Tetrahydronaphtalin. Es scheint mit dem durch Hydrierung des Naphtalins entstehenden Körper identisch zu sein.

H. Behrens[6]) machte Angaben über die mikrochemische Untersuchung des Rohanthracens, speziell den Nachweis von Karbazol und Phenanthren.

α- und β-Naphtofuran ist nach J. Boes[7]) in der Fraktion 282 bis 292° des Steinkohlenteers enthalten. Ersteres isolierte er als ein bei 282 bis 284° siedendes Öl, letzteres als weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 61°, Siedepunkt 284 bis 286°.

Im Braunkohlenteer fand J. Boes[8]) Thionaphten. Schmelzp. 30 bis 31°.

E. Börnstein[9]) stellte unter den bei niederer Temperatur entstehenden Destillationsprodukten der Steinkohlen Brenzkatechin fest. Da dieser Körper bisher stets als Bestandteil oder Derivat pflanzlicher Stoffe, sowohl frischer als fossiler beobachtet wurde, so glaubt Verfasser sein Auftreten allgemein als Kennzeichen pflanzlicher Produkte betrachten zu dürfen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2035 (1902). — [2]) Chem. Ind. 25, 491. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1762; Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 12, 84 [Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 811]. — [4]) Bezifferung Richters Lexikon 1, 19. — [5]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 12, 222 [Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 1119]. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 252. — [7]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 8, 151. [Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 1356. — [8]) Apoth.-Ztg. 17, 565 [Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 804]. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4324 (1902).

Zwischenprodukte der Teerindustrie.

Für die Bestimmung des Formaldehyds durch Überführung in $N_2(CH_2)_3$ mittels Ammoniak[1]) hat H. Schiff[2]) eine neue Form der Ausführung angegeben.

„Technisches Triäthylbenzol", hergestellt von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Einwirkung von Äthylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, besteht nach A. Klages[3]) hauptsächlich aus dem symmetrischen und dem asymmetrischen Kohlenwasserstoff, $C_6H_3(C_2H_5)_3$, 1:3:5 und 1:2:4. Sie lassen sich durch das verschiedene Verhalten der Sulfosäuren gegen Phosphorsäure trennen, durch welche die Sulfosäure der symmetrischen Verbindung gespalten wird, diejenige der unsymmetrischen nicht.

Über die Nitrierung von Benzylchlorid, bezw. die Gewinnung von p-Nitrobenzylchlorid machte F. J. Alway[4]) einige nähere Angaben, auf welche hiermit verwiesen sei.

Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper sind zusammenfassende Darstellungen erschienen von W. Loeb[5]) und J. Möller[6]).

W. H. Gintl[7]) studierte die Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung. Es bildet sich zunächst Phenylhydroxylamin, welches je nach den Versuchsbedingungen entweder glatt zu Anilin reduziert wird, oder weiter in Azobenzol, Hydrazobenzol und schließlich Benzidin übergeht.

P. Sabatier und J. B. Senderens[8]) haben ihre Untersuchungen über die Reduktion der Nitrokörper durch die Kontaktmethode fortgesetzt[9]) und beispielsweise gefunden, daß α-Nitronaphtalin durch Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer bei 330 bis 350° glatt zu α-Naphtylamin reduziert wird.

P. Cohn[10]) untersuchte das nach einem Verfahren von L. Cassella u. Co.[11]) darstellbare o-Chlor-p-nitranilin, $C_6H_3 . NH_2^1 . Cl^2 . NO_2^4$. (Man erhält es am besten durch Einleiten von Chlor in die gut gekühlte, konzentrierte salzsaure Lösung des p-Nitranilins.) Es krystallisiert aus Wasser in feinen gelben, bei 105° schmelzenden Nadeln. Die daraus dargestellten Azofarbstoffe sind blaustichiger und zugleich licht- und säurebeständiger als die des p-Nitranilins.

---

[1]) Jahrb. 7, 395 (1897); 8, 414 (1898). — [2]) Chem.-Ztg. 27, 14. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 394. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1060. — [5]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 110, 385. — [6]) Elektrochem. Zeitschr. 8, 239; 9, 27. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 1329. — [8]) Compt. rend. 135, 225. — [9]) Jahrb. 11, 157, 378 (1901). — [10]) Mitteil. d. Technol. Gewerbemuseums, Wien 11, 205. — [11]) D. R.-P. 109189, 21. Juli 1898.

Eine Farbenreaktion auf p-Toluidin haben J. Biehringer und A. Busch[1]) aufgefunden. Sie beruht darauf, daß eine schwach salzsaure Lösung der Base auf Zusatz einiger Tropfen Ferrichlorid in der Kälte zuerst hellgelb, darauf rosenrot wird und beim Kochen und darauf folgendem Abkühlen eine intensiv bordeauxrote, tagelang beständige Farbe annimmt. Sie ist bei einer Verdünnung von 1:3000 noch deutlich wahrnehmbar. Da salzsaures o-Toluidin nach Ladenburg mit $FeCl_3$ einen blauen Niederschlag von Toluidinblau gibt, so können beide Basen nebeneinander nachgewiesen werden. Anilin verhält sich wie o-Toluidin; es kann neben diesem durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen werden.

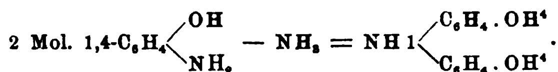
Zur Darstellung des Dimethylanilinoxyds[2]) empfehlen E. Bamberger und L. Rudolf neuerdings die Oxydation des Dimethylanilins mit Sulfomonopersäure (Caros Reagens).

Das Äthylbenzylanilin, $C_6H_5.N.C_2H_5.CH_2C_6H_5$, ist von G. Schultz und E. Bosch[3]) untersucht worden. Die Base siedet unter partieller Zersetzung bei 275 bis 298°; bei 22 mm Druck unzersetzt bei 185,5 bis 186,5°. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt sie nicht. Bezüglich der dargestellten Derivate sei auf das Original verwiesen.

E. Noelting und G. Thesmar[4]) haben eine größere Arbeit über Nitro- und Amidoderivate der Xylole publiziert, in welcher zahlreiche Verbindungen beschrieben und charakterisiert sind; darunter auch die Chrysoidine, Eurhodine, Safranine und Indophenole, welche sich mit ihrer Hilfe darstellen lassen und mit den bekannten Farbstoffen dieser Art homolog sind.

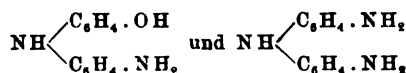
A. Junghahn[5]) beschrieb eingehend die Darstellung der 1,3,4-Xylidin-5-sulfosäure, $C_6H_2.CH_3^1.CH_3^3.NH_2^4.SO_4H^5$, und eine Anzahl ihrer Derivate, unter anderen einige mittels derselben darstellbare Azofarbstoffe.

Während bei der Darstellung des Diphenylamins aus Anilin und Anilinchlorhydrat nur mäßige Ausbeuten erzielt werden, verläuft die Reaktion bei substituierten Anilinen nach R. Vidal[6]) beinahe quantitativ, z. B.:



$$2\ \text{Mol.}\ 1{,}4\text{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right. - NH_3 = NH\,1\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.OH^4\\C_6H_4.OH^4\end{matrix}\right. .$$

In analoger Weise lassen sich

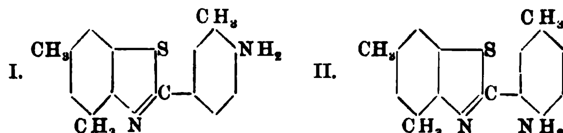


$$NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.OH\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.\quad \text{und}\quad NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$$

darstellen.

[1]) Chem.-Ztg. 26, 1128. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1082. — [3]) Ibid. 35, 1292. — [4]) Ibid. 35, 628. — [5]) Ibid. 35, 3747. — [6]) Mon. scientif. [4] 16, II, 870; Chem. Zentralbl. 1903, I, 85.

Das durch Einwirkung von Schwefel auf m-Xylidin entstehende Dehydrothio-m-xylidin (I) liefert durch Diazotieren und Kuppeln mit α-Naphtol-ε-disulfosäure den als Erika bekannten substantiven Baumwollfarbstoff. Bei seiner Darstellung entsteht als Nebenprodukt das i-Dehydrothio-m-xylidin (II), welches keine direkt ziehenden Farbstoffe bildet.

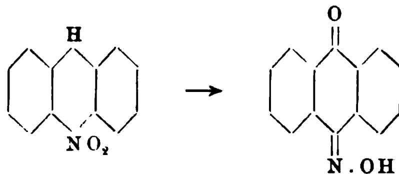


G. Schultz und M. Tichomiroff[1]) haben nun versucht, die letztere Verbindung in Erikabase oder technisch brauchbare Isomere derselben überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde einerseits die NH_2-Gruppe durch die Grießsche Reaktion eliminiert, die amidfreie Thiobase nitriert und darauf amidiert; anderseits der umgekehrte Weg eingeschlagen: zuerst nitriert, dann entamidiert und schließlich die Nitrogruppe reduziert. So wurden in der Tat zwei isomere Basen erhalten, welche aber die gehegten technischen Erwartungen nicht erfüllten. Sie gaben dem Erikafarbstoff ähnliche Produkte, deren Baumwollfärbungen aber diesem an Schönheit, Farbentiefe und Wasserechtheit bedeutend nachstehen.

Bei der Sulfierung des α-Dimethylnaphtylamins entstehen nach V. Fußgänger[2]) zwei isomere Dimethylnaphtylaminsulfosäuren, für die eine konnte die Formel $C_{10}H_6.N(CH_3)_2^1.SO_3H^5$ festgestellt werden. Es wurden auf indirektem Wege mehrere Isomere und verschiedene Derivate dargestellt.

A. Jacchia[3]) untersuchte einige Triderivate des Naphtalins und stellte bei dieser Gelegenheit fest, daß eine von den Farbenfabriken Bayer[4]) durch Erhitzen von 2,6-Dioxynaphtalin-8-sulfosäure mit Ammoniak erhaltene vermeintliche 2,6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure in Wahrheit eine 2,6-Diamidonaphtalindisulfosäure ist, was sich freilich mit ihrer Bildung schwer vereinigen läßt.

J. Meisenheimer[5]) studierte die Umsetzungen des cis-Nitroanthracens und fand dabei, daß es durch Kochen mit methylalkoholischem Kali in das isomere Anthrachinonmonoxim umgesetzt wird:



[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 65, 150. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 976. — [3]) Ann. 323, 113. — [4]) D. R.-P. 72 222, 7. Jan. 1893. — [5]) Ann. 323, 205.

Analoge Umlagerungen wurden früher von P. Friedländer und C. Gräbe in der Naphtalinreihe konstatiert[1]). Verfasser zeigten nun, daß die Reaktion nicht einfach in der Wanderung eines Sauerstoff- und eines Wasserstoffatoms besteht, sondern daß dabei eine ganze Reihe von Zwischenphasen auftreten, worauf aber hier nur verwiesen werden kann.

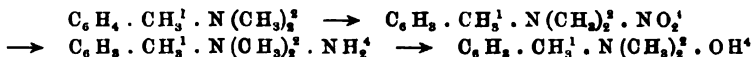
B. Rassow und K. Rütke[2]) haben gefunden, daß die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure bewirkt wird. Dasselbe beobachteten Fr. Sachs und C. M. Whittacker[3]).

G. Schultz und G. Rohde[4]) berichteten über Darstellung und Eigenschaften des m-Tolidins, $H_2N^3 . CH_3^1 . C_6H_3 . C_6H_3 . CH_3^1 . NH_2^3$. Über die daraus darstellbaren Disazofarbstoffe ist weiter unten berichtet.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol gibt man nach A. Jorissen[5]) zu etwas Naphtol 2 ccm einer wässerigen Jodjodkaliumlösung, dann Ätznatron im Überschuß. α-Naphtol gibt eine trübe violette, β-Naphtol eine klare ungefärbte Lösung.

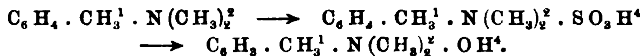
Bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitrophenols erhielt E. Klappert[6]) in alkalischer Lösung in mäßiger Ausbeute m-Azophenol, in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung m-Amidophenolsulfosäure.

Über die zur Darstellung von Farbstoffen der Capriblaugruppe[7]) dienenden dialkylierten m-Amidokresole berichtete R. Möhlau[8]) in Gemeinschaft mit K. Klimmer und E. Kahl. Nach dem D. R.-P. 62 367 der Firma A. Leonhardt u. Co.[9]) wird das für die Farbstoffbildung geeignetste Dimethyl-m-amidokresol aus dem Dimethyl-o-toluidin durch Nitrieren, Amidieren und Austausch der NH_2-Gruppe gegen OH mittels der Grießschen Reaktion dargestellt:



$$C_6H_4 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 \longrightarrow C_6H_3 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 . NO_2^4 \longrightarrow C_6H_3 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 . NH_2^4 \longrightarrow C_6H_3 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 . OH^4$$

Die Verfasser erhielten auf diese Weise 63,4 Proz. des angewandten Dimethyl-o-toluidins. — Das gleiche Produkt konnte durch Sulfieren des Dimethyl-o-toluidins und Alkalischmelze der Sulfosäure dargestellt werden:



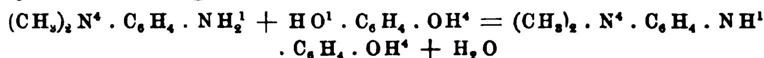
$$C_6H_4 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 \longrightarrow C_6H_3 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 . SO_3H^4 \longrightarrow C_6H_3 . CH_3^1 . N(CH_3)_2^2 . OH^4.$$

[1]) Jahrb. 5, 419 (1895); 9, 384 (1899). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 65, 97. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1433. — [4]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1, 567. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 217; Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 281. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 791. — [7]) Vgl. den Abschnitt Chinonimidfarbstoffe. — [8]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1, 314. — [9]) Jahrb. 2, 469 (1892).

Das quantitative Ergebnis war hierbei aber zunächst wenig günstig; es verbesserte sich bei Anwendung von Ätzkali an Stelle des Ätznatrons, aber auch in diesem Falle war die Umsetzung in der Schmelze unvollkommen.

R. Gnehm und L. Veillon [1]) veröffentlichten eine Studie über m-Oxyphenyl-p-tolylamin, $HO^3.C_6H_4.NH^1.C_6H_4.CH_3^4$. Das technische Produkt wurde durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder Wasser im Vakuum gereinigt. Durch salpetrige Säure geht es in die Nitrosoverbindung $NO^4.HO^3.C_6H_3.NH^1.C_6H_4.CH_3^4$ über, und diese durch Reduktion in p-Amido-m-oxyphenyl-p-tolylamin, $H_2N^4.HO^3.C_6H_3.NH^1.C_6H_4.CH_3^4$. Aus der Nitrosoverbindung wurden durch Kondensation mit Aminen und Phenolen die entsprechenden Oxazinfarbstoffe dargestellt.

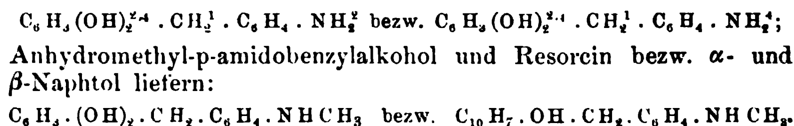
R. Gnehm [2]) untersuchte ferner auch andere für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen in Betracht kommende Amidooxydiphenylamine. Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin wird entweder durch Kondensation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit Hydrochinon dargestellt:



$$(CH_3)_2N^4.C_6H_4.NH_2^1 + HO^1.C_6H_4.OH^4 = (CH_3)_2.N^4.C_6H_4.NH^1.C_6H_4.OH^4 + H_2O$$

oder mit besserer Ausbeute durch Reduktion des „sogen. Phenolblaues“. (Hierunter ist offenbar das Indophenol $(CH_3)_2N^4.C_6H_4.N:C_6H_4:O$ verstanden.) Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin, $(CH_3)_2N^4.C_6H_4.NH^1.C_6H_4.OH^3$, entsteht nach dem D. R.-P. 74196 [3]) aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Resorcin. — Durch Reduktion des aus Dimethylanilin und Anilin hergestellten Indamins entsteht das Dimethyl-p-amidodiphenylamin, $(CH_3)_2N^4.C_6H_4.NH^1.C_6H_4.NH_2^4$; durch Kondensation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit 2,7-Dioxynaphtalin das 2-p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin, $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_{10}H_6.OH$.

Eine größere Untersuchung von P. Friedländer [4]) hat gezeigt, daß die Amidobenzylalkohole eine bemerkenswerte Fähigkeit besitzen, sich mit Phenolen zu kondensieren. Es wurden so eine große Anzahl von Verbindungen dargestellt, welche gelegentlich für die Farbentechnik Interesse erlangen könnten; hier müssen wir uns auf die Anführung einiger Beispiele beschränken. o- und p-Amidobenzylalkohol geben mit Resorcin:



$$C_6H_3(OH)_2^{2,4}.CH_2^1.C_6H_4.NH_2^2 \text{ bezw. } C_6H_3(OH)_2^{2,4}.CH_2^1.C_6H_4.NH_2^4;$$

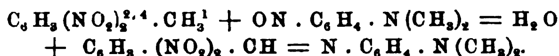
Anhydromethyl-p-amidobenzylalkohol und Resorcin bezw. α- und β-Naphtol liefern:

$$C_6H_3.(OH)_2.CH_2.C_6H_4.NHCH_3 \text{ bezw. } C_{10}H_7.OH.CH_2.C_6H_4.NHCH_3.$$

---

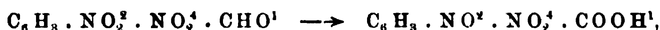
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 65, 49. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3085. — [3]) Jahrb. 4, 482 (1894). — [4]) Monatsh. f. Chem. 23, 973.

Mehrfach nitrierte Benzaldehyde, welche bisher noch nicht bekannt waren, wurden im verflossenen Jahre von zwei Seiten dargestellt. Fr. Sachs und R. Kempf[1]) fanden, daß sich 2,4-Dinitrotoluol mit Nitrosodimethylanilin kondensieren läßt:



$$C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}.CH_3^1 + ON.C_6H_4.N(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_3.(NO_2)_2.CH = N.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Diese ungewöhnliche Beweglichkeit eines Methylwasserstoffatoms ist auf den Einfluß der zwei Nitrogruppen zurückzuführen; o- und p-Nitrotoluol ist dieser Kondensation nicht fähig. — Das Produkt aus Dinitrotoluol zerfällt bei der Behandlung mit Mineralsäuren schon in der Kälte in Dimethyl-p-Phenylendiamin und 2,4-Dinitrobenzaldehyd, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}.CHO^1$. In entsprechender Weise wurde der 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd, $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}.CHO^1$, erhalten. — P. Cohn und P. Friedländer[2]) gelangten gleichfalls zu dem 2,4-Dinitrobenzaldehyd durch Oxydation des 2,4-Dinitrobenzylchlorid, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}.CH_2Cl$; für seine Darstellung erwies es sich zweckmäßig, Dinitrobenzylanilin-p-sulfosäure auf dem Wasserbade mit Natriumdichromat und Schwefelsäure zu erwärmen. — Von den Umsetzungen sei hier nur erwähnt, daß der 2,4-Dinitrobenzaldehyd durch Einwirkung des Lichtes — analog dem o-Nitrobenzaldehyd — eine Umlagerung in o-Nitroso-p-Nitrobenzoesäure erfährt:



$$C_6H_3.NO_2^2.NO_2^4.CHO^1 \longrightarrow C_6H_3.NO^2.NO_2^4.COOH^1,$$

wobei wieder ein Sauerstoffatom wandert (siehe oben).

Eine neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde fanden O. Dimroth und R. Zöppritz[3]); sie besteht in der Kondensation eines mehrwertigen Phenols mit Formanilid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Zerlegung des zunächst gebildeten Produktes mit Alkali. Die Umsetzungen, welche so vom Resorcin zum Resorcylaldehyd führen, werden folgendermaßen formuliert:

I. $3C_6H_5.NH.CHO + POCl_3 = 3C_6H_5.N:CH.Cl + PO_4H_3 + H_2O.$

II. $C_6H_4(OH)_2 + Cl.CH:N.C_6H_5 = C_6H_3(OH)_2.CH:N.C_6H_5 + HCl.$

III. $C_6H_3(OH)_2.CH:N.C_6H_5 + H_2O = C_6H_3(OH)_2.CHO + H_2N.C_6H_5.$

In entsprechender Weise wurde der Pyrogallolaldehyd, $C_6H_2(OH)_3.CHO$, erhalten. — Die Umsetzungen werden als glatt und zur Darstellung geeignet bezeichnet.

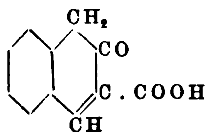
Die von der Farbenfabrik Bayer dargestellten Halogenmethylderivate der aromatischen Oxyaldehyde[4]) wurden von K. Auwers

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1224. — [2]) Ibid. 35, 1265; Monatsh. f. Chem. 23, 543. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 993. — [4]) D. R.-P. 114194; Jahrb. 10, 420 (1900).

und L. Huber[1]) als Pseudophenole charakterisiert. Die Derivate aus Salicylaldehyd und Salicylsäure, $C_6H_3.OH.CHO.CH_2Cl$ bezw. $C_6H_3.OH.COOH.CH_2Cl$, zeigen die für die Pseudophenole typische Beweglichkeit des seitenständigen Halogens, welches sie meist schon in der Kälte gegen die Reste von Alkoholen, Wasser, organischen Säuren und Basen austauschen. Die so entstehenden Verbindungen, wie $C_6H_3.OH.CHO.CH_2.O.C_2H_3O$, sind, im Gegensatze zu den Ausgangskörpern, in Alkalien löslich, also keine Pseudophenole mehr. In dieser Hinsicht zeigen aber verschiedene Körper derselben Klasse ein abweichendes Verhalten, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden muß.

H. Bucherer[2]) untersuchte die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische o-Oxykarbonsäuren. Die gegenüber anderen Eingriffen sonst sehr beständige 2,3-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6.OH^2.COOH^3$, wird durch Erhitzen mit Ammoniumsulfit und Ammoniaklösung in β-Naphtylamin übergeführt, durch Natronlauge und Bisulfitlösung in β-Naphtol; bei Abwesenheit von Sulfit bleibt die Umsetzung aus. — 1,2- und 2,1-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6.OH^1.COOH^2$ bezw. $C_{10}H_6.OH^2.COOH^1$, verhalten sich entsprechend, während die analog konstituierte Salicylsäure, $C_6H_4.OH^1.COOH^2$, durch Erhitzen mit Bisulfit und Natronlauge nicht verändert wird. — Die Gegenwart von Sulfiten übt demnach eine auflockernde Wirkung auf die Karboxylgruppe der drei Oxynaphtoësäuren aus, nicht aber auf die der Salicylsäure. Verfasser erklärt dies durch die Annahme intermediärer Reaktionen, wozu besonders die Auffassung der 2,3-Oxynaphtoësäure als Ketokarbonsäure[3])



geeignet ist. Es könnte sich an die CO-Gruppe Bisulfit anlagern; dann soll unter Wasserabspaltung ein Schwefligsäureester entstehen, welcher weiter Kohlensäure abspaltet und in den Schwefligsäureester des β-Naphtols übergeht. Die größere Beständigkeit der Salicylsäure wird mit der gegenüber den Naphtalinderivaten geringeren Neigung der Benzolkörper zur Bildung von Schwefligsäureestern in Verbindung gebracht.

Derselbe[4]) machte eine vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Darstellung von Säurenitrilen. Sie besteht in der

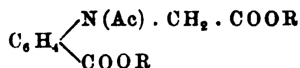
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 124. — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1, 477. — [3]) Jahrb. 5, 427 (1895); 6, 412 (1896). — [4]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1, 70.

Einwirkung von Cyankalium auf die Additionsprodukte von schwefliger Säure oder Bisulfiten und den sogen. Schiffschen Basen. Die Versuche zielen besonders auf eine verbesserte Herstellung der Phenylglycin-o-Karbonsäure ab, doch müssen darüber ausführlichere Mitteilungen abgewartet werden.

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Hofmannsche Reaktion — Überführung der Amide in Amine — machten C. Gräbe und S. Rostovzeff[1]) die Erfahrung, daß hierfür in vielen Fällen das unterchlorigsaure Natrium dem unterbromigsauren Natrium vorzuziehen ist (abgesehen von dem billigeren Preise). So lieferte Phtalimid bei Anwendung von Hypochlorit 95 Proz. der theoretischen Ausbeute an Anthranilsäure; mit Hypobromid dagegen nur 75 Proz. In anderen Fällen waren die Differenzen noch größer, nur das Tetrachlorphtalimid ergab im ersten Falle 98 Proz., im zweiten 95 Proz.

Die Methylanthranilsäure, $C_6H_4.NHCH_3.COOH$, welche nach dem D. R.-P. 79409 [2]) durch Verschmelzen mit Alkali in Indigo übergeführt werden kann, ist von G. Schultz und J. Flachsländer[3]) etwas näher untersucht worden. Zu ihrer Darstellung wird Anthranilsäure in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Soda erwärmt. Sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther löslich mit blauer Fluoreszenz. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht sie, unter Abspaltung von Kohlensäure, in Monomethylanilin über. — Durch Schmelzen mit Ätzkali entsteht Indigo; die Anwendung von Ätznatron ist weniger günstig und unsicher.

Nach Versuchen von D. Vorländer und Weißbrenner[4]) wird die Kondensation der Phenylglycin-o-karbonsäure zu Indoxylderivaten durch Acylierung und Esterifizierung der Säure außerordentlich erleichtert. Aus Acylphenylglycinkarbonsäuredialkylestern



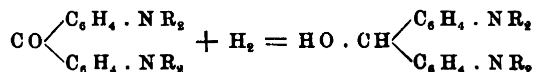
entsteht bei kurzem Kochen mit Alkalilauge eine Indoxyllösung, während Phenylglycinkarbonsäureester nicht oder nur spurenweise kondensiert werden. Aus Acetphenylglycinkarbonsäure, ihren Mono- und Dialkylestern entstehen beim Erwärmen mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure Indigosulfosäuren; die nicht acylierten Verbindungen geben unter denselben Bedingungen keinen Indigo. D. Vorländer hat in Gemeinschaft mit E. Mumme und A. Wan-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2747. — [2]) Jahrb. 5, 514 (1895). — [3]) Zeitschrift f. Farben- u. Textilchem. 1, 353. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 556 (1900); Farbenfabriken Bayer, D. R.-P. 117059; Jahrb. 10, 422 (1900).

gerin[1]) diese Versuche fortgeführt und gefunden, daß bei den Kondensationen die negative Natur der Acyle keine Rolle spielt: die Acyle stärkerer Säuren, Benzoyl, Formyl, Benzosulfuryl, rufen die Reaktion mit rauchender Schwefelsäure nicht hervor; dagegen wird die Kondensation in alkalischer Lösung durch die gesättigten Alkyle in gleichem, wenn nicht in stärkerem Maße begünstigt, wie durch die Acyle. Verfasser glaubt deshalb die Erleichterung der Indoxylringbildung durch die genannten Radikale auf die räumlichen Verhältnisse zurückführen zu müssen.

D. Vorländer und B. Drescher[2]) ist es gelungen, das bisher nur als leicht verharzendes Öl bekannte Indoxyl in schönen, gelben, bei 85° schmelzenden Kristallen zu erhalten. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten sie die bisher aus der Analyse von Derivaten gefolgerte Formel. Bemerkenswert ist die grüne Fluoreszenz seiner wässerigen Lösungen, welche auf Zusatz von Kalilauge oder Salzsäure verschwindet, nicht aber mit Salzsäure, die Dämpfe riechen fäkalartig.

Durch elektrolytische Reduktion des Tetramethyl-p-diamidobenzophenons (Michlersches Keton) erhielten K. Elbs und K. Brand[3]) einerseits, F. Escherich und M. Moest[4]) anderseits Tetramethyl-p-diamidobenzhydrol:



$$CO\left<\begin{matrix}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\end{matrix}\right. + H_2 = HO . CH\left<\begin{matrix}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\end{matrix}\right.$$

Unter gewissen Versuchsbedingungen entsteht statt des Hydrols das Pinakon.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

H. Silbermann[5]) stellte eine Erörterung über die Wirkung des Lichtes auf die Farbstoffe an, deren Ergebnis er in die folgenden Thesen zusammenfaßt: „1. Die Farbstoffzerstörung durch Belichtung ist ein der Elektrolyse analoger Vorgang. 2. Es findet hierbei, ganz wie bei der Elektrolyse, je nach den besonderen Verhältnissen Reduktion oder Oxydation statt. 3. Die Farbstoffbildung im allgemeinen ist ein exothermischer, die Farbstoffzerstörung ein endothermischer Prozeß[6]). Dieselbe Regel hat Bezug sowohl auf die Elektrolyse wie auf das Licht als Quelle der Energie".

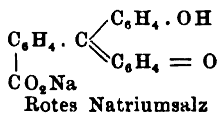
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1683, 1699; vergl. auch Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 122473, 127648; Farbwerk Mühlheim, D. R.-P. 126962. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1701. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 783. — [4]) Ibid. 8, 849. — [5]) Ibid. 1, 122, 152. — [6]) Vgl. J. Pinnow, Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 265.

J. Formánek hat die in seinem Werke „Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe“ [1]) entwickelten Prinzipien weiter ausgebildet [2]). Seine an mehr als tausend Farbstoffen gemachten Erfahrungen führten ihn zu dem Ergebnisse, daß es 13 verschiedene Spektraltypen gibt. Bestimmte Spektralformen entsprechen bestimmten chemischen Farbstoffgruppen, so daß man von ersteren auf letztere schließen kann. Einen bestimmenden Einfluß auf das Spektrum übt der Chromophor und die auxochrome Gruppe; fluoreszierende Farbstoffe zeigen unter Umständen zwei Absorptionsspektren. Es wird dann ausführlich gezeigt, wie diese Prinzipien zur Charakterisierung der Farbstoffe zu verwerten sind; so auch zur Entscheidung über das Vorliegen von einheitlichen Produkten oder von Mischungen. — J. Pokorny [3]) bestätigte die Brauchbarkeit der Formánekschen Untersuchungsmethoden.

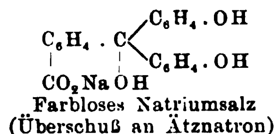
G. v. Georgievics [4]) machte spezielle Vorschläge über die Prüfung der Farbstoffe auf ihre Echtheit.

Anknüpfend an die Tatsache, daß die rote Farbe einer eben alkalischen Phenolphtaleïnlösung sowohl durch Zusatz von überschüssigem Alkali, wie auch durch Eingießen in Alkohol verschwindet [5]), teilte O. Fischer [6]) einige Beobachtungen an Triphenylmethanfarbstoffen mit, welche er gleichfalls als Ionenphänomene bezeichnet. „Löst man eine Spur von Rosanilin oder von Methylviolett bezw. Bittermandelölgrün in warmer verdünnter Salzsäure, setzt dann einen solchen Überschuß von konzentrierter Salzsäure hinzu, daß die Lösungen hellgelb geworden sind, so läßt sich leicht ein Punkt finden, bei welchem durch Eingießen der Lösungen in ein großes Becherglas mit Wasser keinerlei Färbung mehr erscheint; gießt man aber in Gläser mit Alkohol, so treten die roten, violetten und grünen Ionen der Farbstoffe wieder auf.“

A. G. Green [7]) glaubt nicht, daß es sich hierbei um Ionisierungsvorgänge handelt, sondern nur um den Übergang aus der Chinon- in die Karbinolform und vice versa. Die verschiedenen am Phenolphtalein zu beobachtenden Erscheinungen sucht er durch die folgenden Formeln zu erklären [8]):

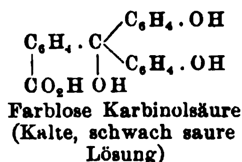


Rotes Natriumsalz

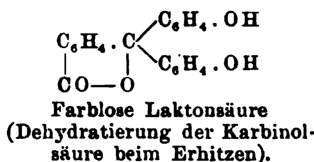


Farbloses Natriumsalz (Überschuß an Ätznatron)

[1]) Jahrb. 9, 386 (1899). — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 289, 329, 505, 660. — [3]) Bull. Soc. ind. Mulh. 72, 245. — [4]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 656. — [5]) Vgl. R. Meyer, Jahrb. 9, 404 (1899). — [6]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 281; vgl. F. Kehrmann u. F. Wentzel, Jahrb. 11, 402 (1901). — [7]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 413. — [8]) Vgl. auch R. Hirsch, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2874; O. Schmatolla, ibid. 35, 3905.

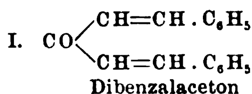


Farblose Karbinolsäure (Kalte, schwach saure Lösung)

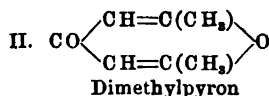


Farblose Laktonsäure (Dehydratierung der Karbinolsäure beim Erhitzen).

Bei der Fortsetzung ihrer Studien über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes[1]) wurden A. Baeyer und V. Villiger[2]) zu Ergebnissen geführt, welche die Theorie der Färbung organischer Verbindungen von einem neuen Gesichtspunkte beleuchten. Die Untersuchung nahm ihren Ausgang von der schon von Claisen beobachteten Tatsache, daß das an sich farblose Dibenzalaceton ein intensiv orangefarbenes Chlorhydrat liefert. Das jodwasserstoffsaure Salz ist sogar schwarz. Der Grund dieser Färbung braucht nicht etwa auf der Bildung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe — z. B. einer chinoiden, wie sie F. Kehrmann und F. Wentzel in den gefärbten Doppelsalzen des Triphenylchlormethans annahmen[3]) — sondern das Dibenzalaceton als solches liefert gefärbte Salze. Es unterscheidet sich hierdurch von dem Azobenzol, welches schon an und für sich intensiv gefärbt ist. Für diese Eigenschaft des Dibenzalacetons wird die Bezeichnung Halochromie gebildet. Im übrigen entspricht das Dibenzalaceton (I) ganz dem Azobenzol. Die zwischen den beiden Benzolringen befindliche Gruppe gibt an und für sich mit Säuren keine Färbung, wie die absolute Farblosigkeit der Salze des Dimethylpyrons (II)

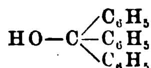


Dibenzalaceton



Dimethylpyron

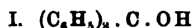
beweist. Dies ist nur in der Verbindung derselben mit zwei Benzolresten der Fall, gerade ebenso wie die Azogruppe in Verbindung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen auch keine Färbung erzeugt. — Wegen des experimentellen Beweises für diese Auffassung muß auf das Original verwiesen werden. — Es wurde nun das Triphenylkarbinol



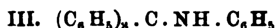
einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Auch dies ist ein halochromer Körper, und es ist besonders durch eine ganz außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppe ausgezeichnet, wie zum Teil schon früher von Herzig

[1]) Jahrb. 11, 191, 387 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1189, 1754, 3013; vgl. auch F. Ullmann, ibid. 35, 1811. — [3]) Jahrb. 11, 190 (1901).

hervorgehoben wurde. Hier sei von den neuen Ergebnissen nur angeführt, daß das Triphenylkarbinol (I) mit Natriumbisulfit eine salzartige Verbindung (II), mit Anilin das Anilid (III), mit Phenol Oxytetraphenylmethan (IV) gibt:



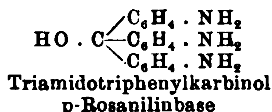




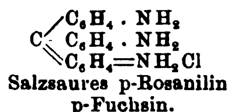


Die weitere Untersuchung zeigte nun, daß die schwach basischen Eigenschaften des Triphenylkarbinols durch Einführung von Methoxylgruppen bedeutend erhöht werden, wobei aber die Zahl und Stellung der eingeführten Gruppen einen sehr großen Einfluß ausübt. Die Messungen gründeten sich darauf, daß die gefärbten Lösungen der Substanzen in Eisessig-Schwefelsäure durch verschieden große Mengen von verdünntem Alkohol entfärbt (hydrolysiert) werden. Sie führten zu dem Ergebnisse, daß die Methoxylgruppe in der p-Stellung am stärksten, in der m-Stellung am schwächsten wirkt; die Wirkung ist nicht proportional der Zahl der Methoxylgruppen, sondern sie folgt annähernd der Potenzenreihe: z. B. Triphenylkarbinol : mono-p : di-p : p-p-p = 1 : 6,3 : 34,0 : 286. Nach dem Potenzengesetz berechnet: 1 : 6,5 : 42,2 : 275. m-m-m : o-o-o : p-p-p = 1 : 1,7 : 7,6 : 286.

Dieses Verhalten führt zu dem Schlusse, daß die drei Benzolkerne des Triphenylkarbinols dieselbe Funktion haben. Bei der jetzt üblichen chinoiden Betrachtung der Triphenylmethanfarbstoffe geht man aber gerade von der Annahme aus, daß einem der drei Benzolkerne eine besondere Rolle zukommt, z. B.:

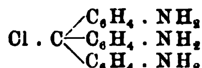


Triamidotriphenylkarbinol
p-Rosanilinbase



Salzsaures p-Rosanilin
p-Fuchsin.

Die so lange diskutierte und anscheinend widerlegte Rosenstiehlsche Fuchsinformel



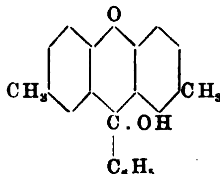
erteilte dagegen den drei Amidobenzolresten die gleichen Funktionen, und es ist nicht unmöglich, daß sie noch einmal eine Auferstehung erlebt. Doch betrachten Baeyer u. Villiger ihre bisherigen Ergebnisse nur als Vorarbeit für die Untersuchung der Natur der Rosanilinsalze. Der weitere Fortgang dieser Untersuchung wird sicher die Theorie der Färbung organischer Verbindungen in entscheidender Weise beeinflussen.

Zu ähnlichen Anschauungen gelangte M. Gomberg[1]) im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2397.

weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen über das Triphenylmethyl [1]).

Im Anschlusse an das Vorstehende sei gleich die merkwürdige Beobachtung von W. Feuerstein und A. Lipp [2]) erwähnt, welche fanden, daß das 2,7-Dimethylphenylxanthydrol [3])

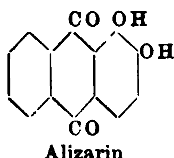


nicht nur mit Salzsäure sich intensiv rotgelb färbt, sondern auch auf tannierter Baumwolle mit rotgelber Farbe zieht. Man kann in diesem Falle zweifelhaft sein, ob hier die basischen Funktionen dem zur Tetravalenz neigenden Pyronsauerstoff oder der Karbinolgruppe zuzuschreiben sind. Vielleicht addieren sich beide Einflüsse und bringen dadurch eine Wirkung hervor, welche sich sogar in dem tinktoriellen Verhalten des Körpers bemerkbar macht.

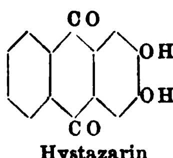
Zur Frage der Beziehungen zwischen Beizenfärbung und der Stellung der Hydroxyle in den Oxyanthrachinonen, welche im vergangenen Jahre von verschiedenen Seiten erörtert wurde [4]), hat C. Liebermann [5]) durch eine Reihe interessanter Versuche neue Beiträge geliefert. Er benutzte zu denselben außer den altgewohnten, mit Aluminium- und Eisenbeizen bedruckten Kattunstreifen eine neue, von der Firma Scheurer, Lauth u. Co. in Thann hergestellte Beizenskala, welche die Metalle Ce, Th, Zr, Y, Be, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb, Bi, Sn, Fe enthält. Das Ergebnis war, daß es zwei Klassen von Farbstoffen gibt: 1. Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen leicht, schnell (in wenigen Minuten) und tief anfärben; 2. solche, welche die gewöhnlichen Beizen nicht oder nur äußerst schwach anfärben, dagegen auf einer Anzahl der Scheurerschen Beizen noch mehr oder minder stark zur Geltung kommen. In die erste Klasse gehören die früher als beizenfärbend bezeichneten, wie Alizarin, die Purpurine, Rhamnetin, Brasileïn, Hämateïn, die Dioxyfluoresceïne und andere; in die zweite Klasse eine Anzahl bisher nicht als beizenziehend bezeichneter, wie Chrysazin, Anthrarufin, Benzbioxyanthrachinon, Anthrachryson, Chrysophansäure und andere. Der Unterschied zwischen dem stark färbenden Alizarin und dem schwach färbenden Hystazarin

---

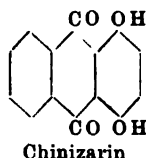
[1]) Vgl. Kap. Organische Chemie. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3256. — [3]) Dasselbe wurde durch Oxydation aus dem entsprechenden Xanthen erhalten, aber anscheinend nicht isoliert. — [4]) Jahrb. 11, 386 (1901). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1490.



Alizarin



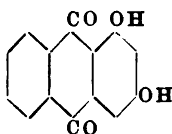
Hystazarin



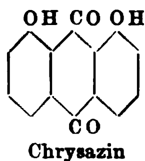
Chinizarin

wird darauf zurückgeführt, daß im letzteren die beiden o-Hydroxyle von der Chinongruppe entfernt stehen; umgekehrt erklärt sich das geringe Färbvermögen des Chinizarins durch die Nachbarstellung der Hydroxyle zur Chinongruppe. Das Hystazarin ist ein in seiner beizfärbenden Wirkung geschwächter Farbstoff der Klasse I; das Chinizarin dagegen eine in der Beizwirkung besonders verstärkter Farbstoff der Klasse II. Ähnliches gilt von den übrigen scheinbaren Ausnahmen.

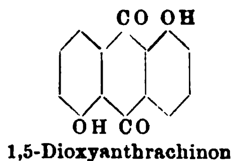
Demgegenüber vertritt G. v. Georgievics[1]) auf Grund seiner Erfahrungen die Ansicht, daß alle Dioxyanthrachinone, bei welchen sich die Hydroxylgruppen in einem Kerne befinden, wirkliche Beizfarbstoffe sind; und zwar um so bessere, je näher sie zueinander und zu den Ketongruppen stehen. Daher ist Alizarin unter ihnen der beste Beizenfarbstoff; ihm folgt das Hystazarin, dann Chinizarin u. s. w. Auch das Xanthopurpurin



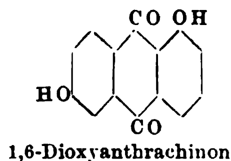
wird als ausgesprochener Beizenfarbstoff bezeichnet und ferner darauf hingewiesen, daß aus dem angeführten Grunde Chrysazin — 1,8-Dioxyanthrachinon — stärker ausgeprägte Färbeeigenschaften besitzt als die 1,5- und 1,6-Verbindung:



Chrysazin



1,5-Dioxyanthrachinon



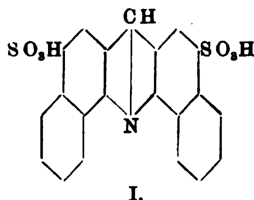
1,6-Dioxyanthrachinon

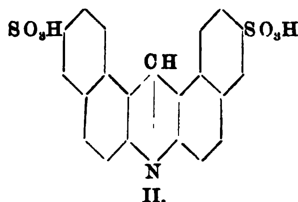
Auch der in den Säurefarbstoffen der Alizarinreihe enthaltenen Sulfogruppe wird eine wesentliche Rolle bei der Lackbildung zugeschrieben.

---

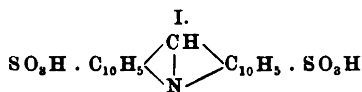
[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 623; vgl. auch die Bemerkungen von A. Buntrock u. G. v. Georgievics, Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 350.

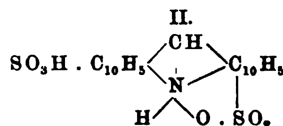
Durch Kondensation von Formaldehyd mit Naphtionsäure bezw. mit der Brönnerschen 2,6-Naphtylaminsulfosäure und darauf folgende Oxydation erhielten R. Möhlau und O. Haase[1]) die beiden Naphtakridindisulfosäuren





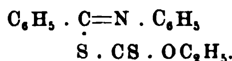
Beide geben fluoreszierende Lösungen. Animalische Fasern färben sie zitronengelb, die Säure I bedeutend stärker als II, was auf die größere Nähe und die Parastellung der Sulfogruppen zum chromophoren Stickstoff zurückgeführt wird. Die Farbintensität ihrer wässerigen Lösungen nimmt beim Erwärmen ab und stellt sich beim Erkalten allmählich, auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren sofort wieder her. Das gleiche Verhalten zeigt sich auf der Faser. Verfasser erklären es durch die Annahme einer inneren Salzbildung, so daß die schwachfarbige Form der Sulfosäuren der Formel I, die starkfarbige der Formel II entsprechen würde:





In dieser Hinsicht werden die Naphtakridinsulfosäuren mit dem Alkaliblau, der Monosulfosäure des Triphenylrosanilins verglichen, welche sich aus schwach alkalischer Lösung auf animalischer Faser farblos fixiert und die blaue Farbe erst auf Zusatz einer Säure entwickelt. Ganz analog verhalten sich die schwach farbigen Alkalisalze der Naphtakridinsulfosäuren, welche aus siedender wässeriger Lösung von Wolle farblos aufgenommen werden, um erst bei darauf folgendem Erwärmen mit Säure als gelbe Färbungen sichtbar zu werden. Nach Ansicht der Verfasser spielt die innere Salzbildung bei Färbungen mit Säurefarbstoffen überhaupt eine hervorragende Rolle.

L. Tschugaeff[2]) beschrieb eine neue Klasse rotgefärbter Verbindungen, die Imidoxanthide, z. B.:

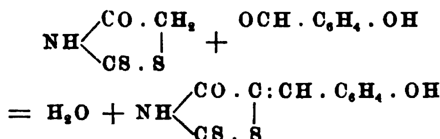


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4172. — [2]) Ibid. 35, 2470.

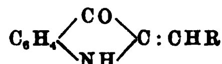
Sie enthalten keine auxochromen Gruppen und sind daher auch keine wahren Farbstoffe; „durch geeignete Konstitutionsänderung dürften sie aber Färbevermögen erlangen".

Durch Kondensation von Rhodaninsäure [1]) und verwandten Körpern mit Aldehyden erhielt A. Zipser [2]) gelbe Farbstoffe, z. B.:

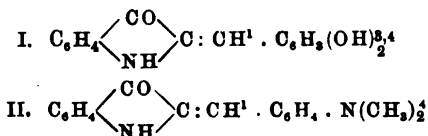


Dieselben sind aber nicht lichtecht und daher technisch nicht verwertbar. — Thiohydantoin und Senfölessigsäure gaben ähnliche Produkte.

Die von Baeyer entdeckten, durch Kondensation von Indoxyl und aromatischen Aldehyden entstehenden Indogenide



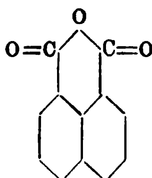
sind rotgefärbte Körper, besitzen aber keine Verwandtschaft zu den Fasern. E. Nölting [3]) erhielt wirkliche Farbstoffe, indem er zur Kondensation Aldehyde mit auxochromen Gruppen benutzte. Das Indogenid des Protokatechualdehyds (I)



färbt mit Aluminium gebeizte Seide rot, das des p-Dimethylamidobenzaldehyds (II) färbt ungebeizte Seide und tannierte Baumwolle gleichfalls rot u. s. w.

J. T. Hewitt und J. N. Territt [4]) haben die früher vermuteten Oxoniumsalze des Fluorans [5]) dargestellt, z. B. $C_{20}H_{12}O_3 . HNO_3$; $C_{20}H_{12}O_3 . H_2SO_4$; ferner diejenigen des Dimethylfluorans und des Fluoresceïns. Nach den inzwischen gemachten Erfahrungen über den vierwertigen Sauerstoff bieten dieselben nichts Auffallendes mehr; auch wird man ihre Existenz kaum als Bestätigung der Hewittschen Fluoreszenztheorie betrachten müssen. — Dagegen machen L. Francesconi und G. Bargellini [6]) geltend, daß die Fluoreszenz des Naphtalsäureanhydrids,

[1]) Von M. Nencki durch Umsetzung von Chloressigsäure mit Rhodanammonium dargestellt. — [2]) Monatsh. f. Chem. 23, 958. — [3]) Bull. Soc. ind. Mulh. 72, 236. — [4]) Proc. Chem. Soc. 18, 86. — [5]) Jahrb. 10, 437 (1900). — [6]) Gazz. chim. ital. 32, II, 73.



— es fluoresziert in konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit blauer Farbe — gegen die Hewittsche Theorie spricht, welche die Fluoreszenz mit der Tautomerie in Verbindung bringt; vielmehr bestätigen sie die Anschauungen R. Meyers [1]), da das Naphtalsäureanhydrid einen zwischen zwei Benzolkernen gelagerten Pyronring enthält. Stellt man sich aber auf den Boden der Hewittschen Theorie, so hält es nach Ansicht des Referenten nicht schwer, auch für die Fluoreszenz des Naphtalsäureanhydrids in Schwefelsäure eine Erklärung zu finden, ganz ähnlich der von Hewitt für Fluoran und Xanthon gegebenen [2]). — Die Verfasser haben dann noch eine Reihe von Substitutionsprodukten des Naphtalsäureanhydrids, sowie die mittels derselben darstellbaren Fluoresceïne untersucht. Dabei bestätigten sie den schon von R. Meyer festgestellten abschwächenden Einfluß der Substituenten auf die Fluoreszenz ($NO_2 > J > Br > Cl$). — Die Fluoresceïne färben Seide in alkalischem Bade rot; am lebhaftesten die Fluoresceïne aus Tetrachlor- und Trijodnaphtalanhydrid.

Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

Das bisher unbekannte o-Nitrosophenol erhielten A. Baeyer und E. Knorr [3]) durch Verseifung des o-Nitrosoanisols, $C_6H_4.OCH_3.NO$, mittels einer kochenden Lösung von Kaliumbisulfat. Es gleicht in seinem Verhalten ganz dem isomeren p-Nitrosophenol und ist daher wahrscheinlich identisch mit dem o-Chinonmonoxim, $O^1{=}C_6H_4{=}N^2.OH$. Das o-Nitrosoanisol wurde, ebenso wie die p-Verbindung, durch Oxydation der entsprechenden Anisidine $C_6H_4.OCH_3.NH_2$ mit Caroschem Reagens (Sulfomonopersäure) erhalten.

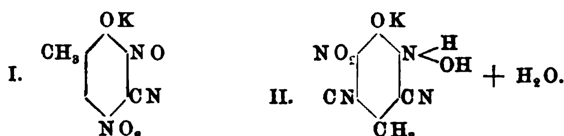
Die schon lange bekannte Tatsache, daß Pikrinsäure durch Erhitzen mit Alkalien Blausäure, bezw. Ammoniak abspaltet, ist von E. Wedekind und J. Häussermann [4]) quantitativ verfolgt worden. Nach den Ergebnissen ihrer Versuche ist zunächst anzu-

---

[1]) Jahrb. 7, 13, 409 (1897). — [2]) Nachdem dies geschrieben, hat in der Tat J. T. Hewitt (Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 127) die Fluoreszenz des Naphtalsäureanhydrids vom Standpunkte seiner Theorie aus beleuchtet. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3034. — [4]) Ibid. 35, 1133.

nehmen, daß primär Blausäure gebildet wird, welche dann durch Verseifung Ammoniak gibt. Die Ammoniakmenge war kleiner als 1 Mol. Gewicht. — Ein anderer Teil des Stickstoffs wird als Nitrit abgespalten; ein weiteres Reaktionsprodukt — außer ein wenig unveränderter Pikrinsäure — war nicht aufzufinden.

Im Anschlusse an die Arbeit über die m-Purpursäure[1]) untersuchten W. Borsche und U. Locatelli[2]) die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitro-o-kresol und Dinitro-p-kresol. Ersteres lieferte das wahre Homologe des Kalium-m-purpurates: $C_8H_4O_4N_3K$, welches die Verfasser als o-Kresylpurpurat bezeichnen; sie erteilen ihm die Konstitutionsformel I



Dinitro-p-kresol gibt mit Cyankalium einen Körper $C_9H_7O_5N_4K$, welcher als ein β-Phenylhydroxylaminderivat angesehen wird, entsprechend der Formel II.

Azofarbstoffe.

Geschichtliches. G. Schultz[3]) publizierte einen an ihn gerichteten Brief von P. Griess aus dem Jahre 1886 über die Begründung der Azofarbenindustrie nebst einigen daran geknüpften Bemerkungen von O. N. Witt. Die am längsten bekannten Azofarbstoffe sind das Anilingelb — Amidoazobenzol — und das Bismarckbraun. Dieselben wurden auf rein empirischem Wege entdeckt und ihre Konstitution erst viel später aufgeklärt. Die systematische Darstellung der Azofarbstoffe fußt ganz auf den Arbeiten von Griess, welcher schon 1875 mittels der von ihm entdeckten und nach ihm benannten Reaktion eine ganze Anzahl von Azofarbstoffen im Laboratorium dargestellt hatte. Ostern 1876 folgte dann die fabrikmäßige Herstellung des Chrysoidins durch O. N. Witt; im Frühjahr 1877 wurden von der Firma Poirrier die Naphtolazofarbstoffe Orange I und Orange II auf den Markt gebracht, und im Herbst desselben Jahres das von H. Caro, bezw. der Bad. Anilin- und Sodafabrik erzeugte Echtrot.

In seinem vor der Royal Institution gehaltenen Vortrage (siehe diesen Bericht S. 381) berechnet O. N. Witt[4]), daß gegenwärtig nicht weniger als 3159000 Azofarbstoffe leicht erhalten

[1]) Jahrb. 10, 440 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 569. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 5. — [4]) Ibid. 1, 351.

werden könnten; von diesen bilden mindestens 25000 den Gegenstand von Patenten in Deutschland und andern Ländern, während über 500 in größerem Maßstabe fabriziert werden.

Ein neues „künstliches System der Azofarbstoffe" ist von H. Bucherer aufgestellt worden[1]). Demselben ist eine schematische Bezeichnung zu Grunde gelegt, bei der die aromatischen Kerne durch einfache Buchstaben dargestellt werden, die Azogruppen durch dazwischen gestellte Punkte und die Zahl der Substituenten durch Ziffernindices. Hiernach wird Azobenzol durch das Symbol *b.b* dargestellt; Amidoazobenzol fällt unter das Symbol $b.b_1$, welches aber ebenso auch dem Oxyazobenzol entspricht; Chrysoidin, $C_6H_5.N:N.C_6H_4(NH_2)_2$ und das symmetrische Diamidoazobenzol, $H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$, fallen unter die Symbole $b.b_2$ bezw. $b_1.b_1$; der sogenannte sekundäre Disazofarbstoff aus Amidoazobenzol und R-salz, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N:N.C_{10}H_4.OH(SO_3Na)_2$, wird wiedergegeben durch das Symbol $b.b.n_3$; Kongorot (aus Benzidin und 2 Mol. Naphtionsäure) durch $n_2.B.n_2$ u. s. f. Die Durchführung dieses Systems bietet natürlich gar keine Schwierigkeiten. Soll dieses aber die Möglichkeit gewähren, „sich in kürzester Zeit darüber zu unterrichten, ob irgend ein Azofarbstoff bereits bekannt oder technisch dargestellt oder patentiert ist und dergleichen", so setzt dies erst noch die Riesenarbeit voraus, alle einzelnen in der wissenschaftlichen oder der Patentliteratur erwähnten Azofarbstoffe auszuziehen, ehe sie in das System eingeordnet werden können.

H. Goldschmidt hat seine dynamischen Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe[2]) gemeinsam mit H. Keller fortgesetzt[3]). Diesmal handelte es sich um den Einfluß, welchen die chemische Natur der Komponenten auf die Kuppelungsgeschwindigkeit ausübt. Von den Ergebnissen kann an dieser Stelle nur folgendes berichtet werden. Die Kuppelung von Dimethylanilin erfolgt mit m-Diazobenzolsulfosäure und mit p-Diazobenzolsulfosäure merklich gleich schnell. Analoges haben früher schon Goldschmidt und Bürkle[4]) für die Farbstoffbildung aus Diäthylanilin und m-, bezw. p-Nitrodiazobenzolnitrat gefunden. Die Stellung der Substituenten ist also in diesen Fällen ohne Einfluß. — Weiter wurden auch einige andere tertiäre Amine auf ihre Kuppelungsgeschwindigkeit mit p-Diazobenzolsulfosäure untersucht. Der Ersatz von Methyl durch Äthyl bewirkte eine bedeutende Verlangsamung der Farbstoffbildung, während die Einführung von Propyl an Stelle von Äthyl mit einer Beschleunigung verknüpft

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. **1**, 8, 45, 150; vgl. demgegenüber: C. Bülows „Natürliche Systematik der Azofarbstoffe", Jahrb. **7**, 413 (1897); **8**, 426 (1898). — [2]) Jahrb. **7**, 47 (1897). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3534. — [4]) Ibid. **32**, 369 (1899).

ist. m-Toluidinderivate kuppeln auffallend schnell, ihre Konstanten sind 10 mal so groß wie die der Anilinverbindungen. Doch ist bei der Beurteilung dieser Ergebnisse die Hydrolyse zu berücksichtigen. Diese ist beim Hydrochlorid des Diäthylanilins viel kleiner als bei dem des Dimethylanilins, woraus gefolgert wird, daß die wahre Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Äthylorange kaum niedriger ist als diejenige des Methylorange.

H. Mehner[1]) publizierte eine sehr eingehende Untersuchung über die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbindungen. Dabei wurde zunächst die schon von P. Griess festgestellte Tatsache bestätigt, daß aus $X.N_2Cl$ und $Y.NH_2$ dieselbe Diazoamidoverbindung entsteht wie aus $Y.N_2Cl$ und $X.NH_2$. Das Hauptergebnis der Arbeit war, daß bei der Kuppelung einer Diazoverbindung mit einem Amin in wässerig-essigsaurer oder wässrig-neutraler Lösung nur dann lediglich die Diazoamidoverbindung entsteht, wenn das zu kuppelnde Amin Anilin ist, oder wenn in ihm die p-Stellung zum NH_2 besetzt ist. In allen andern Fällen bildet sich gleichzeitig mehr oder weniger die isomere Amidoazoverbindung. In wässeriger Lösung ist die Tendenz zur Bildung des Amidoazoproduktes beim o-Toluidin nur gering; beim m-Toluidin[2]) dagegen so groß, daß die Diazoamidoverbindung in der Regel ganz zurücktritt[3]). Substituenten im Kerne der Diazoverbindung begünstigen, wenn sie die o-Stellung zur Diazogruppe einnehmen, die Bildung der Diazoamidoverbindung. Wasserstoffionen in der Lösung bewirken bei Aminen, welche Neigung zur Bildung von Amidoazoverbindungen haben, ein stärkeres Auftreten der letzteren.

St. Niementowski[4]) hat seine Untersuchungen über die Bildung der Diazoamidoverbindungen[5]) fortgesetzt und erweitert, wodurch die früher gezogenen Folgerungen im wesentlichen bestätigt wurden. Bei der Gelegenheit stellte er auch einige neue Azofarbstoffe dar, von denen hier nur die symmetrisch hydroxylierten Verbindungen $HO.C_{10}H_6.N:N.C_{10}H_6.OH$, $HO.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$ u. s. w. erwähnt sein mögen.

W. Vaubel[6]) konstatierte, daß eine Anzahl von Amido- und Oxyazofarbstoffen beim Erhitzen mit Salzsäure kleine Mengen Stickstoff entwickeln. Er schließt hieraus auf die Anwesenheit von Diazoamido-, bezw. Diazooxyverbindungen, also auf unvollständige Umlagerung bei der Kuppelung. Als Bestätigung hierfür wird angeführt, daß dieselben Produkte auch auf Kaliumbromit-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 401. — [2]) Dasselbe dient neuerdings zur Darstellung der „Janusfarben“ [Jahrb. 7, 424, 479 (1897); 8, 430, 463 (1898); 9, 393 (1899)]. — [3]) Vgl. oben H. Goldschmidt und H. Keller. — [4]) Anz. Akad. d. Wiss. Krakau 1902, S. 413; [Chem. Zentralbl. 1902, II, 937]. — [5]) Jahrb. 3, 427 (1893). — [6]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 3.

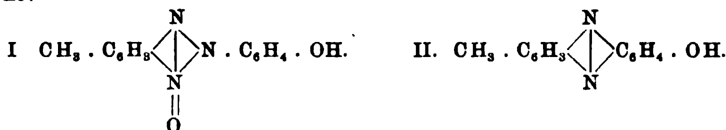
Bromatlösung wirken, welche, wie schon Kekulé gefunden hat die Diazoamidoverbindungen in Diazoperbromide verwandeln.

Die Einwirkung heißer Schwefelsäure auf Azoxybenzol studierte A. Lachmann[1]). Er erhielt dabei, ebenso wie E. Bamberger[2]) neben dem als Hauptprodukt auftretenden p-Oxyazobenzol eine kleine Menge o-Oxyazobenzol; ferner ein schwarzes amorphes Produkt, p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure, und Amylamin (!). — o- und p-Oxyazobenzol können durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden; aus 40 g des Gemisches wurden 1,5 g o-Verbindung erhalten. — In Rücksicht auf das von Diphenylnitrosamin ganz verschiedene Verhalten des Azoxybenzols glaubt Verfasser, daß dessen Konstitution durch die übliche Formel

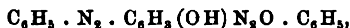


richtig wiedergegeben wird.

A. Rosenstiehl und E. Suais[3]) studierten die Einwirkung milder Reduktionsmittel auf nitrierte Azofarbstoffe. Disulfide, z. B. CaS_2, amidieren die Nitrogruppe, ohne die Azogruppe zu spalten; Sulfite lassen umgekehrt die Nitrogruppe intakt und reduzieren die Azogruppe. — Die aus o-Nitraminen darstellbaren Azofarbstoffe zeigen ein besonderes Verhalten. Der Farbstoff aus diazotiertem o-Nitro-p-toluidin und Phenol, $C_6H_3 . CH_3^4 . NO_2^3 . N^1{=}N^1 . C_6H_4 . OH^4$, gibt durch Erhitzen mit Glykose oder Natriumsulfid die Verbindung I, welche durch weitere Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in das „Oxyphenyl-4-o-azimidotoluol", II übergeht:



Durch Kombination von o-Oxyazoxybenzol mit Diazobenzolacetat erhielt E. Bamberger[4]) den Körper



welcher der bisher nicht bekannten Klasse der Azo-Azoxyfarbstoffe angehört. Das i-o-Oxyazoxybenzol gibt ein isomeres Produkt.

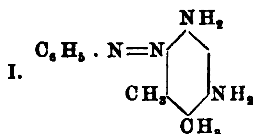
Über Herstellung und Verwendung der o-Oxyazofarbstoffe hat Sedlaczek einige Betrachtungen veröffentlicht, in welchen die Bedeutung dieser Körper für die Beizenfärberei eingehend ge-

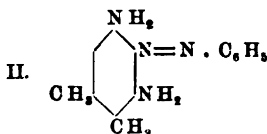
[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1178. — [2]) Jahrb. 10, 443 (1900). — [3]) Compt. rend. 134, 553, 606. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1614.

würdigt wird [1]). Er knüpft an das D. R.-P. 78409 von E. Erdmann und O. Borgmann [2]) an, nach welchem o-Amidophenol diazotiert und mit geeigneten Komponenten gekuppelt wird, z. B. $HO^2.C_6H_4.N^1:N^1.C_6H_3(OH)_2^{2,4}$. Die so erzeugten Produkte hatten aber nur geringen Erfolg; erst als man von stark negativ substituierten Komponenten ausging, wurden bessere Resultate erzielt. Es gehören dahin besonders die mittels diazotierter Pikraminsäure erzeugten Farbstoffe [3]), z. B. $C_6H_2(NO_2)_2.N:N.C_{10}H_4.(SO_3H)_2.OH^1.NH_2^8$. Sie werden meist auf ungebeizter Wolle gefärbt und dann nachchromiert, wodurch sehr tiefe und echte schwarze Färbungen erhalten werden. In einzelnen Fällen geschieht die Nachbeizung auch durch Kupfersalze und führt dann zu blauen Färbungen. — Übrigens hat sich gezeigt, daß die o-Stellung der Hydroxyl- und der Azogruppe auch durch die p-Stellung ersetzt werden kann. Die Abhandlung enthält eine große Zahl interessanter Einzeltatsachen, auf welche hier indessen nur verwiesen werden kann.

Über speziellere Arbeiten ist folgendes zu berichten.

In ihrer schon oben erwähnten Arbeit über die Nitro- und Amidoderivate der Xylole beschreiben E. Noelting und G. Thesmar unter anderm auch einige homologe Chrysoidine [4]). Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1,3-Diamino-4,5-xylol entsteht neben dem Hauptprodukte I in kleiner Menge ein isomerer Körper, dem mit Wahrscheinlichkeit die Formel II zugeschrieben wird:





II ist ein sehr schwacher Farbstoff. — Im übrigen ergab sich die auffällige Tatsache, daß die Derivate des m-Xylols stets die dunkelsten und lebhaftesten Färbungen geben; dann folgen diejenigen des p-Xylols, während die vom o-Xylol abgeleiteten Verbindungen meist wenig brauchbar sind.

Gegenüber den Angaben von J. Frentzel [5]) bestätigt G. W. Chlopin [6]) zwar die relative Unschädlichkeit des Metanilgelbs, erklärt aber das Mandarin für giftig.

Bekanntlich wird die Fähigkeit des Benzidins zur Bildung substantiver Baumwoll-Azofarbstoffe durch den Eintritt substituierender Gruppen stark beeinflußt; insbesondere wird sie durch

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 173, 206. — [2]) Jahrb. 4, 504 (1894). — [3]) Ibid. 10, 448 (1900). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 644. — [5]) Jahrb. 11, 395 (1901). — [6]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 5, 241; [Chem. Zentralbl. 1902, I, 1412].

Substituenten in o-Stellung zu den NH_2-Gruppen erhöht, durch solche in m-Stellung dagegen geschwächt oder ganz vernichtet [1]. Um einen weiteren Beitrag zu dieser Frage zu gewinnen, stellten G. Schultz und J. Flachsländer [2] das Diamidodiäthylbiphenyl,



dar und verwandten es zur Darstellung von Azofarbstoffen. Dieselben erwiesen sich weniger löslich und weniger farbkräftig, als die entsprechenden Tolidinderivate, aber echter gegen Licht und Essigsäure. — Andrerseits bestätigten G. Schultz und G. Rohde [3] von neuem, daß das m-Tolidin nur unbrauchbare Tetrazofarbstoffe liefert.

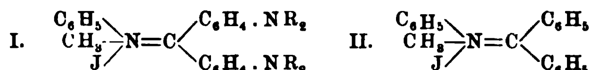
J. Mai [4] berichtete über eine Anzahl von Azofarbstoffen aus Methylphenylglycin, $C_6H_5.N.CH_3.CH_2.COOH$, z. B. $C_6H_4.SO_3H.N{=}N.C_6H_4.N.CH_3.CH_2.COOH$. Die darin anwesende Karboxylgruppe gibt denselben, gegenüber den entsprechenden Derivaten des Dimethylanilins, eine größere Wasserlöslichkeit und Seifenechtheit.

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Über die Konstitution des Auramins ist in den letzten Jahren mehrfach diskutiert worden [5]. Während A. Stock den Auraminsalzen die chinoide Formel I zuschreibt, verteidigte C. Graebe die ältere Imidoformel II:



Neuerdings hat nun Graebe [6] eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, deren Ergebnis er im Sinne seiner Anschauung deutet. Er stellte einerseits ein Jodmethylat des Phenylauramins I dar, andererseits ein Jodmethylat des Phenylimidobenzophenons II:



welche in Bildung und Verhalten die größte Analogie zeigen. I ist gelbrot, II gelb gefärbt. Da sich nun für II keine chinoide Formel aufstellen läßt, so wird eine solche auch für I sehr unwahrscheinlich. Auch die Salze des Phenylimidobenzophenons, $(C_6H_5)_2.C:N.C_6H_5.HCl$, bezw. $-HJ$ sind gelb gefärbt. — Es folgt dann

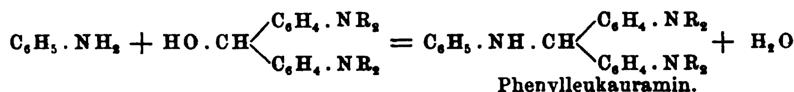
---

[1]) Jahrb. 1, 426 (1891). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 153. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Text.-Chem. 1, 568. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 576. — [5]) Jahrb. 3, 455 (1893); 9, 398 (1899); 10, 454 (1900). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2615.

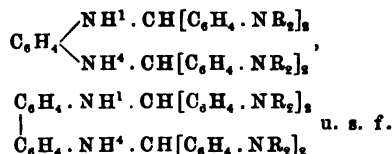
noch eine nähere Untersuchung über Methyl- und Phenylauramin, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß.

Das Methylauramin stellte O. Zohlen[1]) durch Einwirkung von Methylsulfat auf die Farbbase dar. Es wird zunächst als Methylsulfatsalz erhalten, aus dem es durch Ammoniak abgeschieden werden kann. — Die Salze des Methylauramins geben mit alkoholischer Jodlösung Polyjodide, $C_{18}H_{24}N_3J.J_2$; $C_{18}H_{24}N_3J.J_4$; $C_{18}H_{24}N_3J.J_6$. Es sind schön kristallisierende, dunkel gefärbte Substanzen.

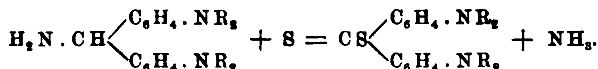
In den letzten zwei Jahren wurde von R. Möhlau und seinen Mitarbeitern gezeigt, daß Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Amidoazoverbindungen und mit i-Rosindulin zu eigentümlich substituierten Leukauraminen kondensiert werden kann[2]). Neuerdings teilten nun R. Möhlau und M. Heinze[3]) mit, daß auch die primären aromatischen Amine derselben Umsetzung fähig sind, und zwar vollzieht sich die Reaktion schon bei gewöhnlicher, schneller bei Wasserbadtemperatur:



Phenylhydrazin liefert in entsprechender Weise das Anilidoleukauramin, $C_6H_5.NH.NH.CH[C_6H_4.NR_2]_2$; Diamine die Dileukauramine, z. B.



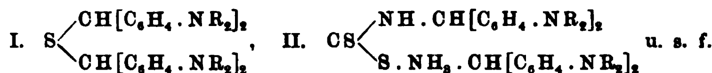
R. Möhlau, M. Heinze und R. Zimmermann[4]) studierten ferner einige neue Reaktionen der Leukauramine. Mit Schwefel erhitzt geben sie die entsprechenden Thioketonderivate:



Das übrigens schon bekannte Tetramethyldiamidothiobenzophenon bildet rubinrote Prismen von grünem Metallglanz, ein neues Beispiel für die kräftig chromophoren Funktionen des Schwefels[5]). — Schwefelwasserstoff liefert Tetramethyldiamido-

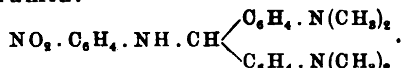
[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 387. — [2]) Jahrb. 10, 473 (1900); 11, 394 (1901). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 358. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 375. — [5]) Vergl. Jahrb. 5, 427 (1895); 9, 387 (1899); 10, 432 (1900).

diphenylmethylsulfid (I); Schwefelkohlenstoff das Leukauraminsalz der Tetramethyldiamidodiphenylmethyl-dithiocarbaminsäure (II):



R. Gnehm und R. G. Wright[1]) untersuchten das Auramin G des Handels, welches durch Erhitzen von symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan mit Schwefel, Salmiak und Kochsalz im Ammoniakstrome gewonnen wird[2]). Die Leukobase entspricht der Formel $H_2N.CH[C_6H_3.CH_3.NH.CH_3]_2$. Es wurden verschiedene Derivate dargestellt, doch ist die Arbeit noch im Anfangsstadium.

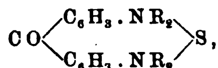
Durch Einwirkung von p-Nitranilin auf Tetramethyldiamidobenzhydrol erhielten A. Guyot und M. Granderye[3]) das p-Nitrophenylleukauramin:



Es bildet gelbe, in Essigsäure mit blauer Farbe lösliche Kristalle.

Eine neue Klasse von Auraminen (Azomethine) entstehen nach Wack[4]) durch Kondensation von Dimethyl-p-amido-o-benzoylbenzoësäure oder deren o-OH-Derivat mit Monaminen und m-Diaminen. Sie sind sehr unbeständig und technisch wohl ohne Bedeutung, ihre Zusammensetzung scheint bisher noch nicht festgestellt zu sein.

J. Biehringer und W. Topaloff[5]) untersuchten die Thiopyronine[6]). Bei der Einwirkung von Schwefelsesquioxydlösung auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet sich neben dem Farbstoffe das 3,6-Tetramethyldiamidothioxanthon



dasselbe wird auch aus der Farbbase durch Permanganat oder durch alkoholische Natronlauge erhalten; im letzteren Falle entsteht daneben die Leukobase, so daß also ein Teil des Farbstoffs oxydiert, der andere reduziert wird. Die alkoholische Lösung des Thioxanthons fluoresziert blau, aber fünf- bis sechsmal schwächer als die des Tetramethyldiamidoxanthons[7]); konzentrierte Schwefelsäure sowie Eisessig lösen das Thioxanthon mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz. Mit Säuren bildet das Thioxanthon leicht hydrolysierbare Salze.

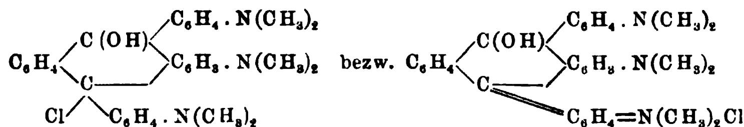
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 913. — [2]) D. R.-P. 67478; Jahrb. 3, 456 (1893). — [3]) Compt. rend. 134, 549. — [4]) Chem.-Ztg. 26, 1178. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 499. — [6]) Vergl. D. R.-P. 65739; Jahrb. 2, 449 (1892). — [7]) Jahrb. 6, 438 (1896).

Im Anschlusse an seine Beobachtungen über die leichte Ätherifizierbarkeit der Malachitgrünbase[1]) teilte O. Fischer einige weitere, gemeinsam mit K. Weiß angestellte Versuche mit[2]). o-Amidobenzylalkohol sowie Triphenylkarbinol ließen sich weder durch langes Kochen, noch durch Erhitzen auf 150° mit Methyl-, Äthyl- oder Benzylalkohol ätherifizieren. Dagegen werden einige andere Amidokarbinole ebenso leicht wie die Malachitgrünbase schon durch Kochen mit Alkoholen, ja sogar durch längeres Stehenlassen in der Kälte ätherifiziert; so z. B. die Brillantgrünbase, ferner die Krystallviolettbase und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Daher kommt es, daß beim Umkrystallisieren dieser Basen aus Alkohol der Schmelzpunkt sich fortwährend ändert, meist sinkt, worauf manche widersprechende Angaben zurückzuführen sind.

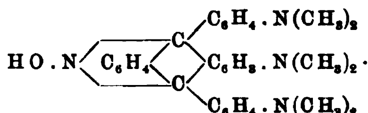
C. Liebermann[3]) stellte durch Kondensation von Protokatechualdehyd mit Dimethylanilin und darauf folgende Oxydation einen violettblauen Farbstoff dar, offenbar ein 1,2-Dioxymalachitgrün, welches einerseits ungebeizte Wolle und Seide anfärbt, andererseits aber, infolge Anwesenheit zweier o-ständiger Hydroxylgruppen, auch die oxydischen Beizen: Tonerde violett bis blau, Eisen schwärzlich-violett. In gleicher Weise erhält man aus Protokatechualdehyd und Dimethyl-m-amidophenol ein Dioxyrosamin, welches Tonerdebeize sehr kräftig violettrot, Eisenoxyd grauviolett färbt. Die Umänderung des Malachitgrün in einen blauen Farbstoff infolge des Eintrittes zweier OH-Gruppen schließt sich an seine Umwandlung in das nur eine OH-Gruppe enthaltende Patentblau an.

Das Phtalgrün[4]) erhielten A. Haller und A. Guyot[5]) in nahezu theoretischer Ausbeute durch Einwirkung gleicher Moleküle Dimethylanilin und Tetramethyldiamidooxanthranol in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid. Auf Grund dieser Bildung und der Ähnlichkeit mit dem Malachitgrün erteilen sie dem Farbstoff die Formel



Es wird noch ein Hydroxylamin- und ein Phenylhydrazinderivat beschrieben; ersterem erteilen Verfasser die Formel

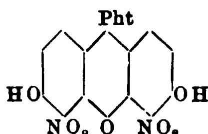
[1]) Jahrb. 10, 455 (1900). — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 1. — [3]) Bericht d. d. chem. Ges. 35, 2301. — [4]) Jahrb. 6, 445 (1896); 7, 428 (1897). — [5]) Bull. soc. ind. Mulh. 72, 268.

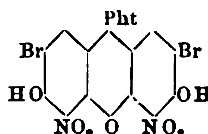


Eine Anzahl Farbstoffe, die sich vom Naphtyldiphenyl-, Dinaphtylphenyl- und Trinaphtylmethan ableiten, beschrieb E. Noelting[1]).

Um festzustellen, ob die Phtaleïne im freien Zustande laktonartig oder chinoid reagieren, haben J. Herzig und J. Pollak[2]) Phenolphtaleïn und Fluoresceïn mit Diazomethan behandelt. Phenolphtaleïn gab dabei als Hauptprodukt den laktonartigen Dimethyläther; Fluoresceïn dagegen den chinoiden Äther. Die Phtaleïne reagieren also mit Diazomethan ebenso wie in alkalischer Lösung, wonach Phenolphtaleïn auch im freien Zustande als Lakton, Fluoresceïn aber als Chinon aufzufassen wäre.

J. T. Hewitt setzte in Gemeinschaft mit A. W. G. Woodforde[3]) seine Untersuchungen über die Nitrofluoresceïne fort[4]). Für Dinitrofluoresceïn wurde die Stellung der Substituenten zu 4,5, für Dinitrodibromfluoresceïn zu 4,5, 2,7 bestimmt:





Im Anschlusse an die im vergangenen Jahre besprochene Darstellung des Dioxyfluoresceïns[5]) untersuchten C. Liebermann und F. Wölbing[6]) einige verwandte Produkte hinsichtlich ihrer Farbeigenschaften. Sie erhielten dieselben durch Kondensation von Oxyhydrochinon mit den Anhydriden der Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2^{3,4}(COOH)_2^{1,2}$, der Naphtalin-1,2-dicarbonsäure, $C_{10}H_6(COOH)_2^{1,2}$, der Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2^{1,2}$, und der Diphenyltetradicarbonsäure[7]). Die resultierenden Fluoresceïne sind einander sowie dem Dioxyfluoresceïn ähnlich; gegenüber dem Fluoresceïn zeigen sie eine Steigerung des Farbentons von Gelb zu Rot, eine Folge der eingetretenen beiden Hydroxylgruppen. Alle vier sind ausgezeichnete Beizenfarbstoffe, wobei nur feine Unterschiede im Farbenton auftreten. Durch Einführung von Brom geben sie die entsprechenden „Dioxyeosine", welche Tonerdebeize, statt des Orange des Dioxyfluoresceïns, prächtig rosa färben, Eisenbeize

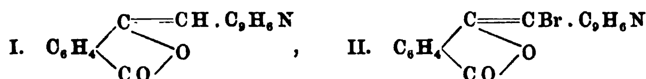
[1]) Bull. soc. ind. Mulh. 72, 219. — [2]) Monatsh. f. Chem. 23, 709. — [3]) Proc. Chem. Soc. 18, 128; Journ. Chem. Soc. 81, 893. — [4]) Jahrb. 10, 457 (1900). — [5]) Jahrb. 11, 403 f. (1901). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1782. — [7]) Ibid. 32, 2478 (1899); 35, 1407 (1902).

rein blauviolett. Nach Anführung der experimentellen Einzelheiten werden noch die Spektren der Dioxyfluoresceïne und Eosine angegeben, worauf hiermit verwiesen sei.

Die von L. Francesconi und G. Bargellini untersuchten Fluoresceïne der Naphtalsäure und ihrer Halogenderivate wurden schon in dem allgemeinen Teile dieses Kapitels, S. 401, erwähnt.

Chinolinfarbstoffe.

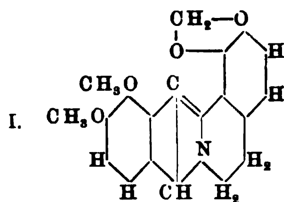
A. Eibner hat seine Untersuchungen über das Chinophtalon[1]) gemeinsam mit H. Merkel fortgesetzt[2]). Es wurde ein Perbromid, $C_{18}H_{11}O_2NBr_4$, erhalten, aus welchem drei Bromatome leicht abgespalten werden können; das Perbromid geht dadurch in Monobromchinonphtalon, $C_{18}H_{10}O_2NBr$, über, welchem die Formel II erteilt wird:

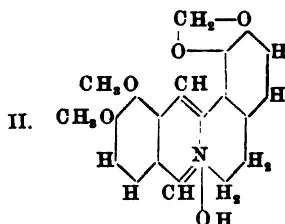


Demnach wäre die im Chinonphtalon (I) angenommene Äthylenbindung unter den gewählten Versuchsbedingungen reaktionsunfähig. — Die Verfasser haben dann noch die interessante Tatsache festgestellt, daß bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Chinaldin zunächst ein Isomeres des Chinophtalons entsteht, welches erst bei höherer Temperatur, unter Abspaltung von etwas Phtalsäureanhydrid, in Chinophtalon übergeht. Auch durch andere Mittel kann diese Umlagerung bewirkt werden, so daß die neue, bei 187° schmelzende Verbindung gegenüber dem Chinophtalon vom Schmelzpunkt 234° die labilere ist. — Das Isochinophtalon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, während die Schwefelsäurelösung des Chinophtalons gelbrot ist. Die erstere Lösung kann ohne Veränderung auf 100° erwärmt werden; dagegen scheint das Isomere beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Chinolingelb überzugehen. — Es wurden auch einige Umsetzungen des Isochinophtalons studiert, auf welche hiermit verwiesen sei. — Die Konstitution des Körpers ist noch nicht festgestellt, doch bezeichnen ihn die Verfasser bestimmt als strukturisomer mit dem Chinophtalon.

Für das Berberin hat W. H. Perkin jun.[3]) im Jahre 1890 die Formel I aufgestellt und begründet

[1]) Jahrb. 11, 409 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1656, 2997. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1890, I, S. 991.



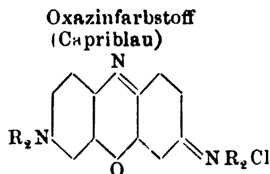


J. Gadamer[1]) wies nun darauf hin, daß die Perkinsche Formel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, was mit der Inaktivität dieses Pflanzenproduktes nicht wohl vereinbar sei. Er stellte deshalb der Formel I die Formel II gegenüber, nach welcher das Berberin eine quaternäre Base ist. Sein chemisches Verhalten, insbesondere die stark basischen Eigenschaften, sowie das optische Verhalten werden zur Stütze dieser Formel geltend gemacht. Im übrigen lassen beide Formeln das Berberin als Derivat des i-Chinolins erscheinen.

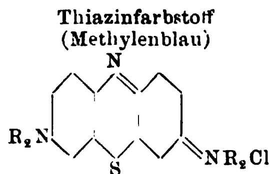
Chinonimidfarbstoffe.

F. Kehrmann hat seine wichtigen Arbeiten über die Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe und ihre Beziehungen zu den Azoniumkörpern in einer größeren Abhandlung zusammengefaßt und durch Mitteilung neuer experimenteller Daten ergänzt[2]). Da über diese Untersuchungen im Jahrbuche regelmäßig berichtet wurde[3]), so erscheint es nicht geboten, auf Einzelheiten einzugehen. Es sei nur an das Hauptergebnis erinnert, welches darin gipfelt, daß die Oxazine, Thiazine und Safranine, entgegen der früheren Auffassung, nicht p-chinoid konstituiert sind, sondern o-chinoid, und daß die Farbstoffe der beiden erstgenannten Gruppen ihren stark basischen Charakter der Anwesenheit vierwertigen Oxoniumsauerstoffs, bezw. vierwertigen Thioniumschwefels in ihren Molekülen verdanken, ebenso wie der entsprechende Charakter der Azinkörper durch den fünfwertigen Azoniumsticktoff bedingt ist. Die folgenden Formeln mögen dem Leser diesen Sachverhalt ins Gedächtnis rufen.

Oxazinfarbstoff (Capriblau)

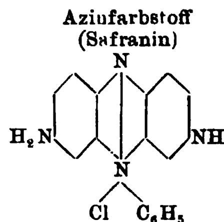


Thiazinfarbstoff (Methylenblau)



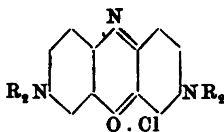
Frühere Formulierung.

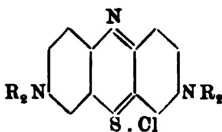
Azinfarbstoff (Safranin)

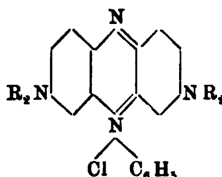


---

[1]) Arch. Pharm. 239, 648; Chem.-Ztg. 26, 291, 385. — [2]) Liebigs Ann. 322, 1. — [3]) Jahrb. 7, 436 (1897); 9, 409 ff. (1899); 10, 467 (1900); 11, 413 f. (1901).







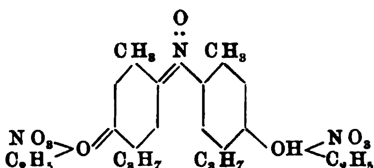
Formulierung Kehrmanns.

Die Anschauungen Kehrmanns haben in den neueren Untersuchungen über die Tetravalenz und die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs [1]) eine Stütze gefunden. Er schließt seine Abhandlung mit folgenden Worten: „So ist es also schon heute klar zu erkennen, daß das früher so umfangreiche Kapitel der Farbstoffe unstreitig p-chinoider Struktur in den nächsten Auflagen der Lehr- und Handbücher, welche über organische Farbstoffe handeln, eine sehr bedeutende Einschränkung wird erfahren müssen. Es bleiben nur die Indamine und Indophenole, die Diphenylmethan- und Triphenylmethanfarbstoffe mit offener Kette, sowie endlich die Fluorindine übrig. Die große Klasse der Azinfarbstoffe (Eurhodine, Induline, Safranine), der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe (Gallocyanine, Meldolablau, Capriblau, Methylenblau), die Pyronine, Rosamine, Rhodamine [2]), Akridine und viele andere mehr werden in Zukunft in einem Kapitel der o-chinoiden Farbstoffe zusammengefaßt und die lange Jahre als zweiwertig verkannten Elemente Sauerstoff und Schwefel in die ihnen zukommenden Rechte eingesetzt werden."

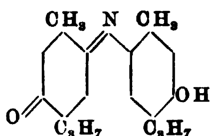
Über die Natur der Nitrosophenolfarbstoffe herrschen bisher nur Vermutungen. Diese Körper, deren Bildung der sogenannten Liebermannschen Reaktion zu grunde liegt, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Nitrosophenolen auf Phenole. R. Nietzki [3]) vermutet in ihnen die „einfachsten Indophenole" entsprechend der Formel $O:C_6H_4:N.C_6H_4.OH$ [4]). Durch eine Untersuchung von H. Decker und B. Solonina [5]) hat diese Anschauung mindestens sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Im Anschlusse an einige unvollendet gebliebene Versuche von F. Kehrmann [6]) studierten sie die Einwirkung roter Salpetersäure auf Thymoläthyläther, wobei sie ein eigentümliches tertiäres Oxoniumnitrat erhielten, welches sich als ein Indophenoldioxyddiäthyläther erwies:

---

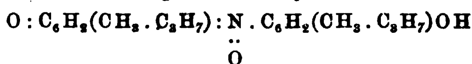
[1]) Jahrb. 9, 136 (1899); 10, 437 (1900); 11, 191, 387 f. (1901). — [2]) Ibid. 11, 388 (1901). — [3]) Chemie d. organ. Farbstoffe, IV. Aufl., S. 211. — [4]) Nach der sonst üblichen, auch in Nietzkis Buch angewandten Beziehung entspricht das einfachste Indophenol der Formel $O:C_6H_4:N.C_6H_4.NH_2$. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3217 (1902). — [6]) Ibid. 34, 1626 (1901).



Dasselbe führt durch eine Reihe von Umsetzungen — Reduktionen, Oxydationen, Abspaltungen der Äthylgruppen — zu dem längst bekannten Nitrosofarbstoffe des Thymols, dessen Konstitution hiernach durch die Formel

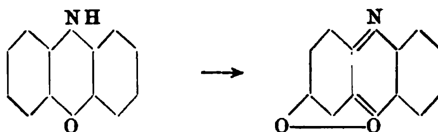


auszudrücken ist. Wie alle Nitrosophenolfarbstoffe ist der Körper selbst rot und gibt ein prachtvoll blau gefärbtes Alkalisalz. In dem auf die gewöhnliche Weise dargestellten Farbstoffe ist dem Indophenol noch ein Indophenoloxyd

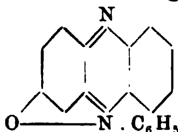

$$O : C_6H_2(CH_3 . C_3H_7) : \underset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{N} . C_6H_2(CH_3 . C_3H_7)OH$$

in wechselnder Menge beigemischt. Es verhält sich zu dem Indophenol wie Nietzkis Resorufin zum Resazurin [1]).

Phenonazon, das „einfachste Azoxon", die Grundsubstanz des Resorufins und Gallocyanins, erhielten F. Kehrmann und A. Saager [2]) durch Oxydation von Phenoxazin mit Eisenchlorid:

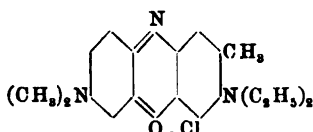


Der Körper bildet goldbraune Blättchen, welche bei 216 bis 217° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist in dünner Schicht rötlichbraun, in dicker schmutziggrün. Das Phenoxazon hat schwach basische Eigenschaften, die Salze werden durch Wasser vollkommen zersetzt. Abgesehen von der Farbe besitzt der Körper viel Ähnlichkeit mit dem analog konstituierten Aposafranon



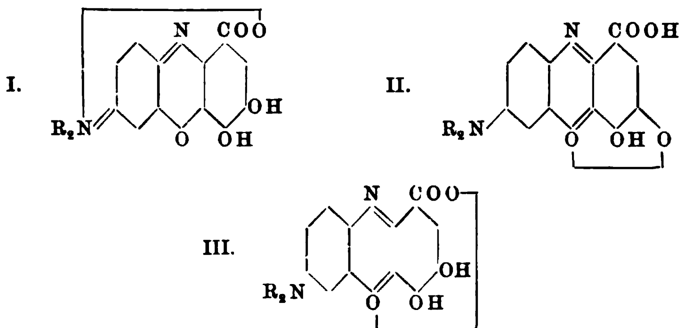
[1]) Jahrb. 1, 471 f. (1891). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 341.

R. Möhlau, K. Klimmer und E. Kahl[1]) veröffentlichten eine größere Abhandlung über die Farbstoffe der Capriblaugruppe[2]). Darin sind eine Anzahl Vertreter dieser Gruppe nach Darstellung und Eigenschaften beschrieben, wodurch ihre Kenntnis, welche sich bisher nur auf die Patentliteratur stützte, wesentlich gefördert wurde. Das Capriblau des Handels



wird dargestellt durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Diäthyl-m-amidokresol.

Über die Gallocyanine und ihre Derivate liegt eine Monographie von Ch. Vaucher[3]) vor. Da über diese Farbstoffe im Jahrbuche wiederholt berichtet wurde[4]), so kann hier auf den speziellen Inhalt der Abhandlung nicht eingegangen werden. Doch sei auf die darin gegebene Übersicht der patentierten Gallocyaninfarbstoffe verwiesen, in welcher die verschiedenen technischen Produkte mit ihrem Handelsnamen aufgeführt sind. Unter ihnen befinden sich auch einige Leukogallocyanine, welche wegen ihrer lebhaften und lichtechten Chromlacke besonders in der Kattundruckerei verwertbar sein sollen. — Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß das Gallocyanin, welchem bisher die p-chinoide Formel I zugeschrieben wurde, nach Kehrmanns Auffassung das o-chinoide Symbol II bezw. III erhält:



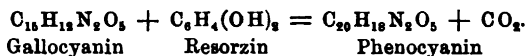
III gibt besser von der Beizenfärbung des Gallocyanins Rechenschaft als II, da es noch die o-ständigen Hydroxyle der Gallussäure

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 313, 354. — [2]) Jahrb. 4, 539 (1894); vergl. auch den Abschnitt „Zwischenprodukte". — [3]) Bull. Soc. ind. Mulh. 1901, S. 403 (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 244). — [4]) Jahrb.

intakt enthält; es dürfte daher vor II den Vorzug verdienen. Auch ist die Salzbildung zwischen dem basischen O^{IV} und der Karboxylgruppe plausibler als mit dem sehr schwach sauren Phenolhydroxyl.

Die **Phenocyanine** untersuchten R. **Möhlau** und K. **Klimmer**[1]). Sie wurden 1893 von **de la Harpe** entdeckt und der Firma **Durand, Huguenin** u. Co. in Basel patentiert[2]). Ihre Bildung beruht auf der Kondensation von Gallocyaninen mit gewissen Phenolen, wie Resorzin, Pyrogallol, Dialkyl-m-amidophenol; auch Naphtolsulfosäuren lassen sich mit Erfolg verwenden. Für die Technik kommen in erster Linie die Resorzinderivate in Betracht, sowie die aus ihnen durch Sulfierung bezw. Oxydation zu erhaltenden Produkte. Die Phenocyanine haben den Charakter von Leukoverbindungen, ihre wenig gefärbten Alkalilösungen werden an der Luft schnell blau; sie bilden blaue Chromlacke, welche im Baumwolldrucke bezw. in der Färberei verwertet werden.

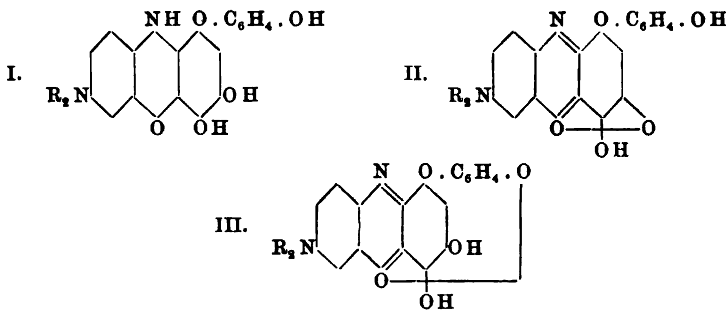
Die Bildung der Phenocyanine erfolgt unter Verdrängung der Karboxylgruppe durch den Resorzinrest[3]):



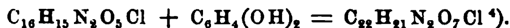
$$C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{18}N_2O_5 + CO_2.$$

Gallocyanin Resorzin Phenocyanin

Ihre Konstitution entspricht offenbar der Formel I, während die durch Oxydation daraus entstehenden Farbstoffe nach den ausgeführten Analysen durch II (oder richtiger III?) ausgedrückt werden:



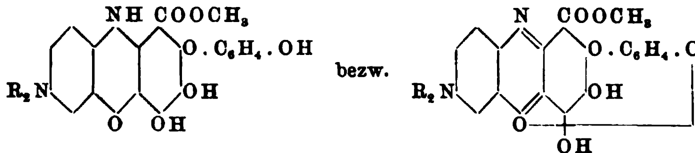
Etwas abweichend verhält sich der, unter dem Handelsnamen **Prune** bekannte Methyläther des Gallocyanins. Sein Chlorhydrat vereinigt sich mit Resorzin direkt:



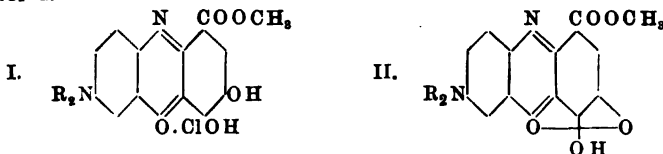
$$C_{16}H_{15}N_2O_5Cl + C_6H_4(OH)_2 = C_{22}H_{21}N_2O_7Cl\ ^{4}).$$

1, 469 (1891); 2, 470 (1892); 3, 474 (1893); 5, 491 (1895); 6, 456 (1896); 9, 413 (1899); 10, 467 (1900); 11, 413 (1901). — [1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 65. — [2]) D. R.-P. 77452, 6. Oktober 1893; 79839, 29. Juli 1894, 84775, 5. Juli 1895. — [3]) Vergl. Jahrb. 2, 470 (1892). — [4]) Im Original steht infolge eines Druckfehlers $C_{22}H_{21}N_2O_5Cl$.

Leukokörper und Farbstoff entsprechen in diesem Falle den Formeln



Bei diesem Anlasse wurden auch mit dem Prune selbst einige Versuche angestellt. Der Farbstoff bildet ein Chlorhydrat der Formel I.



Die freie Base wird formuliert nach II; hiermit aber ist die von R. Nietzki angegebene Existenz eines Diacetates nicht wohl vereinbar. Die Verfasser haben nun das Prune acetyliert, gelangten aber nicht zu einem unzweideutigen Ergebnisse; dagegen wurde bei der Acetylierung des Leukoprunes glatt das Diacetat $C_{16}H_{14}N_2O_5$ $(C_2H_3O)_2$ erhalten.

Bei der Oxydation des o-Phenylendiamins durch Eisenchlorid entsteht bekanntlich das von P. Gries entdeckte, in schönen, roten Nadeln kristallisierende 2,3-Diamidophenazin (I). Wie F. Ullmann und F. Mauthner[1]) gefunden haben, bildet sich daneben immer etwas 2,3-Amidooxyphenazin (II)

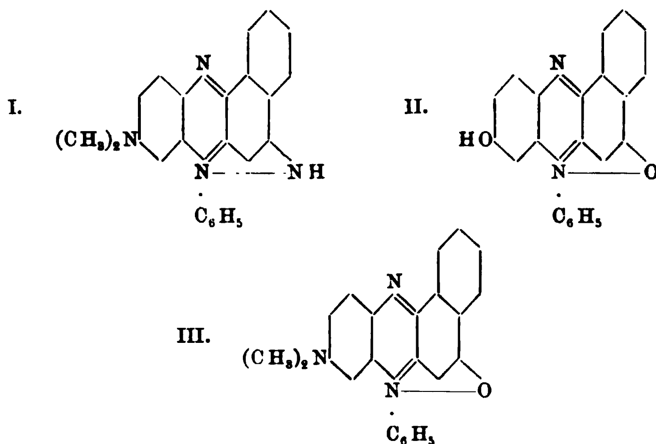


und zwar entsteht um so mehr von I, je neutraler, und um so mehr von II, je saurer die Lösung ist. Das 2,3-Amidoxyphenazin kristallisiert aus Alkohol, in dem es sich schwer mit grüner Fluoreszenz löst, in kleinen, dunkelgelben Kristallen. Das Nitrat kristallisiert in dunkelroten Nadeln. — Durch Erhitzen mit Schwefelsäure geht das 2,3-Amidooxyphenazin in 2,3-Dioxyphenazin über; mit o-Phenylendiamin giebt es Homofluorindin.

Vor einer Reihe von Jahren studierten O. Fischer und E. Hepp die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf salzsaures

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4302.

α-Naphtylamin in Gegenwart von Anilin, wobei als Hauptprodukt ein violettes Rosindulin entsteht [1]). Daneben fanden sie kleine Mengen eines safraninartigen Farbstoffs. Diesen haben sie nun untersucht und als β-Dimethylnaphtosafranin (I) charakterisiert [2]):

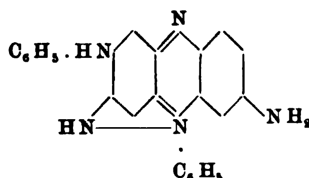


Durch Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 160 bis 170° geht es in Oxyrosindon (II) über; durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 140 bis 150° entsteht derselbe Körper neben Dimethylnaphtosafraninon (III).

Dieselben Autoren haben die Induline der Amidoazobenzolschmelze einer erneuten Untersuchung unterworfen [3]). Im Jahre 1895 hatten sie dieselben für Anilidosafranine erklärt [4]), und insbesondere das leichtlösliche Produkt der kurzen Schmelze, $C_{30}H_{23}N_5$, durch vollkommenen Abbau zum Aposafranin als Anilidomauveïn charakterisiert [5]). Nun entstehen in der Amidoazobenzolschmelze (resp. Azobenzolschmelze) noch mindestens drei Induline, von welchen zwei sehr schwer lösliche, reinblaue Salze geben. Das eine derselben erkannten die Verfasser als Phenylanilidomauveïn, $C_{36}H_{27}N_5$, während das zweite, auch in Alkohol sehr schwer lösliche Salze bildende, noch komplizierter zu sein scheint. Dem rotvioletten Farbstoffe, dessen Salze in Wasser beträchtlich löslich sind, war früher die vorläufige Formel $C_{18}H_{13}N_3$ erteilt worden, doch war seine Molekulargröße nicht bekannt. Es hat sich nun herausgestellt, daß dieser rotviolette Farbstoff mit

[1]) Liebigs Ann. 272, 323 (1892); 286, 221 (1895). — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 437. — [3]) Ibid. 1, 457. — [4]) Jahrb. 5, 484 (1895). — [5]) Ibid. 10, 477 (1900).

dem früher auf anderem Wege dargestellten Anilidophenosafranin [1])



identisch ist. Von den in der Amidoazobenzolschmelze entstehenden Verbindungen sind nun sicher die folgenden erkannt: 1. Azophenin; 2. Anilidophenosafranin; 3. Anilidomauveïn; 4. Phenylanilidomauveïn; 5. p-Phenylendiamin; 6. Di-p-amidodiphenylamin; 7. kleine Mengen von Diphenylfluorindin. Es ist zu erwarten, daß in dieser Schmelze mit der Zeit noch mehrere andere Substanzen entdeckt werden. Interessant ist jedenfalls, daß Aposafraninabkömmlinge darin bis jetzt nicht gefunden wurden. — Über die Konstitution der blauen Indulinfarbstoffe sprechen sich die Verfasser dahin aus, daß dieselben wahrscheinlich p-Chinonderivate sind und demnach aus der tautomeren Form der Safranine entstehen. Als Gründe geben sie an: 1. der total veränderte Farbcharakter gegenüber den einfachen Safraninen (Phenosafranin, Mauveïn), welcher sich in dem Verhalten dieser Körper gsgenüber der Faser, sowie gegen Säuren zeigt, läßt sich durch eine einfache Substitution eines H-Atoms durch NHC_6H_5 nicht erklären; 2. die Analogie in der Bildung der besprochenen Induline mit der der Fluorindine, welche jetzt allgemein als p-Chinonkörper angesehen werden. Dafür, daß Safranine unter Umständen nicht nur als o-Chinone, sondern auch in der tautomeren p-Chinonform reagieren können, verweisen die Verfasser auf ihre vor zwei Jahren mitgeteilten Oximierungsversuche [2]), welche sie, gegenüber den negativen Erfahrungen Nietzkis, aufrecht erhalten.

Ein Fluorindin, $C_{36}H_{21}N_5Cl_4$, entsteht nach E. Wilberg [3]), neben verschiedenen anderen Produkten beim Schmelzen von salzsaurem 2-Amido-5,4'-diphenylamin.

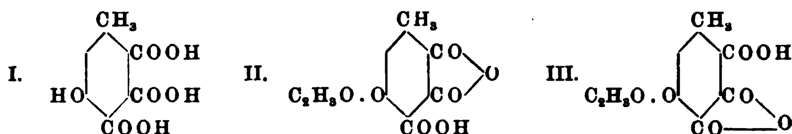
Oxyketonfarbstoffe.

Im Anschlusse an frühere Beobachtungen [4]) haben A. G. Perkin und Ch. R. Wilson [5]) eine weitere Reihe saurer Kaliumsalze von Oxyketonfarbstoffen dargestellt, so vom Gall-

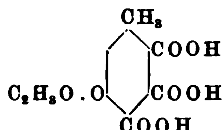
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1502 (1900). — [2]) Jahrb. 10, 474 (1900). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 954. — [4]) Jahrb. 8, 469 (1898); 9, 424 f. (1899). — [5]) Proc. Chem. Soc. 18, 215; Journ. Chem. Soc. London 83, 129.

acetophenon, $CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3$, die Salze $C_8H_7O_4K$ und $C_{24}H_{23}O_{12}K$; aus Karminsäure $C_{11}H_{11}O_6K$ und $C_{22}H_{21}O_{12}K$; aus Curcumin $C_{21}H_{29}O_6K$; aus Naphtazarin die Kaliumacetatverbindung $(C_{10}H_6O_4)_2 . C_2H_3O_2K$ u. s. f. Auch einige Methyläther und dergleichen wurden dargestellt, wegen deren auf das Original verwiesen werden muß.

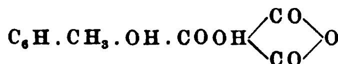
Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Natur der Karminsäure[1]) studierte C. Liebermann gemeinsam mit L. Lindenbaum, J. Landau und Th. Lauser die Acetylierung der Cochenillesäure[2]). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid geht die genannte Säure I in Acetylcochenillesäureanhydrid II oder III über:



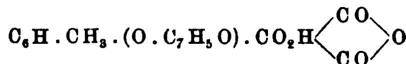
Die Untersuchung bot mancherlei experimentelle Schwierigkeiten und führte auch unter scheinbar gleichen Bedingungen zu verschiedenen Produkten. So wurde bei der Acetylierung mit Acetylchlorid allein Acetylcochenilleessigsäureanhydrid, $C_6H . CH_3(OC_2H_3O).(COOH)_2.CO.O.C_2H_3O$, erhalten. Dieselbe wird schon durch die Luftfeuchtigkeit in Acetylcochenillesäure



übergeführt; diese verliert schon bei 70 bis 80° 1 Mol. Wasser und geht anscheinend in ein Gemisch der beiden oben formulierten isomeren Anhydride über. Aus Eisessig krystallisiert und bei 115° getrocknet, ging dagegen die Acetylcochenillesäure in Cochenillesäureanhydrid



über. — Durch Benzoylchlorid wird die Cochenillesäure glatt in Benzoylcochenillesäureanhydrid

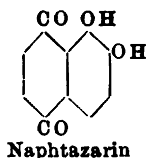


übergeführt.

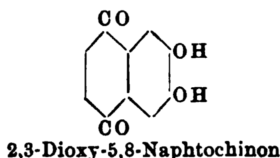
---

[1]) Jahrb. 7, 447 (1897); 10, 479 (1900); 11, 417 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2910.

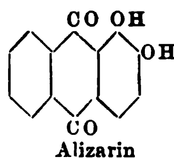
P. Friedländer und L. Silberstein[1]) erhielten ein neues Dioxynaphtochinon mittelst des 2,3,8-Trioxynaphtalins[2]). Letzteres bildet Azofarbstoffe, welche wahrscheinlich der Formel $C_{10}H_4 . (OH)_3^{2,3,8} N_2^5 . X$ entsprechen[3]) und durch hydrierende Spaltung das Trioxyamidonaphtalin, $C_{10}H_4(OH)_3^{1,3,8}NH_2^5$, liefern. Letzteres führt dann durch Oxydation zu dem neuen Naphtochinonderivat, welchem demnach die Formel $C_{10}H_4(OH)_2^{2,3}O_2^{5,8}$ zu erteilen wäre. Nach dieser Auffassung stünde es zum Naphtazarin in derselben Beziehung wie das Hystazarin zum Alizarin:



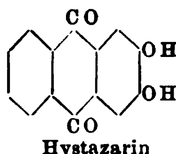
Naphtazarin



2,3-Dioxy-5,8-Naphtochinon



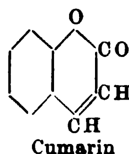
Alizarin



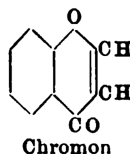
Hystazarin

Hiermit sind die färberischen Eigenschaften in bester Übereinstimmung: während Naphtazarin und Alizarin sehr kräftige Beizfarbstoffe sind, zeigt das neue Isomere des Naphtazarins so geringe Verwandtschaft zu den Beizen, „daß ein Färber es schwerlich als Beizenfarbstoff bezeichnen würde“. Ebenso färbt das Hystazarin die Beizen nur sehr schwach[4]).

Auch im Berichtsjahre machte St. v. Kostanecki[5]) wieder mehrere Mitteilungen über Chromonderivate[6]). Hier kann nur erwähnt werden, daß es ihm gelungen ist, die mit dem Cumarin isomere Muttersubstanz der Gruppe darzustellen:



Cumarin



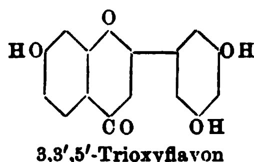
Chromon

Das Chromon bildet weiße Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettblauer Fluoreszenz lösen[7]).

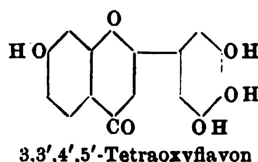
---

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 89; Monatsh. f. Chemie 23, 513. — [2]) Jahrb. 10, 427. — [3]) Ibid. 10, 448. — [4]) Vergl. den Abschnitt „Farbstoffe, Allgemeines“. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 859, 861, 866, 2547, 2887. — [6]) Jahrb. 10, 482 (1900); 11, 419 (1901). — [7]) Cumarin gibt keine fluoreszierende Lösung, wohl aber das Umbelliferon (Oxycumarin).

Besonders zahlreich waren die Arbeiten in der Flavongruppe[1]). Zunächst sind einige synthetische Arbeiten zu erwähnen. St. v. Kostanecki[2]) erhielt mit P. Weinstock das 3,3',5'-Trioxyflavon; mit E. Plattner das 3,3',4',5'-Tetraoxyflavon:



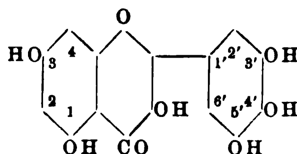
3,3',5'-Trioxyflavon



3,3',4',5'-Tetraoxyflavon

Letzteres ist ein kräftiger Beizfarbstoff, welcher auf Tonerde dem Luteolin ähnliche gelbe Färbungen gibt.

A. G. Perkin machte wieder eine ganze Reihe von Mitteilungen über die Flavonderivate des Pflanzenreiches. In einer Notiz über Luteolin und Apigenin[3]) hält er hinsichtlich des letzteren, gegenüber den Behauptungen anderer, daran fest, daß es schwach färbende Eigenschaften hat[4]). Das Digitoflavon, $C_{15}H_{10}O_6$, welches sich als identisch mit Luteolin erwiesen hat[5]), bildet bei der Benzoylierung je nach der angewandten Methode ein Tri- oder ein Tetrabenzoat. — Der Farbstoff der Blüten von Delphinium consolida[6]) erwies sich als Kämpferol[7]), ein Trioxyflavonol, $C_{15}H_{10}O_6$ [8]). — Das in Robinia pseudoacacia enthaltene Glycosid Robinin besitzt die Formel $C_{33}H_{42}O_{20}$ oder $C_{33}H_{44}O_{20}$; es zerfällt bei der Hydrolyse in Kämpferol und Rhamnose, neben kleinen Mengen Glukose[9]). — Das Glykosid Myrticolorin[10]) erwies sich als identisch mit Osyritrin. Wie dieses zerfällt es in Quercetin und Dextrose[11]) (nicht Galaktose). — Das Myricetin besitzt in der Tat die ihm früher[12]) erteilte Formel eines Pentaoxyflavonols (oder Hexaoxyflavons[13]):

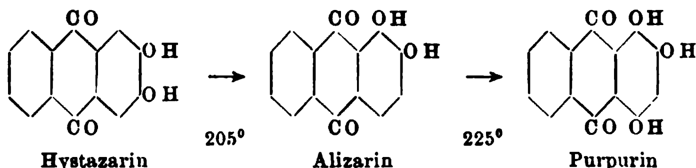


[1]) Jahrb. 10, 482 (1900); 11, 420 (1901). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2544, 2885; über Versuche zur Synthese von Oxyflavonolen vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1679. — [3]) Journ. Chem. Soc. London 81, 1174. — [4]) Jahrb. 7, 456 (1897). — [5]) Ibid. 11, 420 (1901). — [6]) Ibid. 10. 484 (1900). — [7]) Journ. Chem. Soc. London 81, 585. — [8]) Jahrb. 11, 421 f. (1901). — [9]) Journ. Chem. Soc. London 81, 473. — [10]) Jahrb. 9, 429 (1899). — [11]) Proc. Chem. Soc. 18, 58. — [12]) Jahrb. 6, 480 (1896). — [13]) Proc. Chem. Soc. 18, 11; Journ. Chem. Soc. London 81, 203.

Es wurde unter anderem ein Pentamethyl- und ein Hexaäthyläther dargestellt. Sein Glykosid Myricitrin hat die Formel $C_{21}H_{22}O_{13}$; nach seinen Färbeeigenschaften, die von denen des Quercitrins kaum zu unterscheiden sind, zu schließen, enthält es die Zuckergruppe wahrscheinlich in 4′ gebunden. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Myricetin und Rhamnose.

Über Anthrachinonderivate ist folgendes zu berichten.

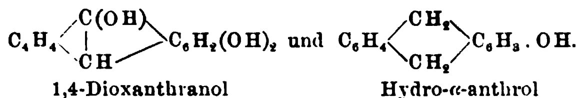
Bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Brenzkatechin in konzentrierter Schwefelsäure entstehen nebeneinander Alizarin[1]) und das isomere Hystazarin[2]). Letzteres wurde auch aus Veratrol, dem Dimethyläther des Brenzkatechins, erhalten[3]). Bei Gelegenheit einiger kontrollierender Versuche stellten C. Liebermann und W. Hohenemser[4]) fest, daß auch aus Veratrol sich Alizarinäther neben Hystazarinäther bildet. Es zeigte sich aber weiter, daß Hystazarin durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200 bis 205° in Alizarin umgelagert wird; erhitzt man auf 225°, so wird Alizarin zu Purpurin oxydiert:



Hystazarin Alizarin Purpurin

Handelt es sich um die Darstellung des Hystazarins, so darf daher das Erhitzen nicht länger als 10 bis 20 Minuten fortgesetzt werden.

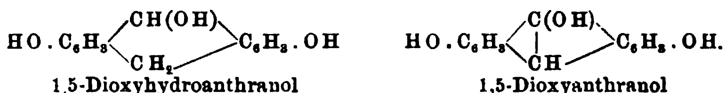
B. Pleus[5]) hat auf Veranlassung von C. Liebermann dessen frühere Versuche über die Reduktion des Chinizarins und Anthrarufins[6]) wiederholt und ergänzt. Chininzarin lieferte beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor, außer den schon früher beschriebenen Produkten, dem Chininzarinhydrür, Hydrochinizarol und Oxyhydroanthranol, noch:



1,4-Dioxanthranol Hydro-α-anthrol

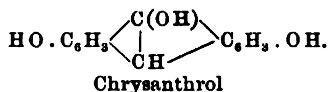
Die Reduktion des Anthrarufins ergab die beiden, bisher unbekannten Körper

[1]) A. Baeyer und H. Caro, Ber. d. d. chem Ges. 7, 972 (1874). — [2]) C. Liebermann und A. Schöller, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2501, 2503 (1888). — [3]) K. Lagodzinski, Jahrb. 5, 505 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1778. — [5]) Ibid. 35, 2923. — [6]) Ann. 212, 15 (1882).



1,5-Dioxyhydroanthranol 1,5-Dioxyanthranol

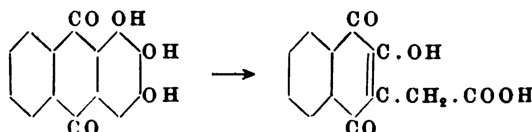
In entsprechender Weise erhielt H. Schrobsdorff[1]) durch Reduktion des Chrysazins



Chrysanthrol

Durch Alkylierung des Anthragallols mittels Methylsulfat in Gegenwart von Natriumkarbonat und Nitrobenzol (als Lösungsmittel) erhielt Fr. Boeck[2]) den Anthragalloldimethyläther, $C_{14}H_5O_2 . OH(OCH_3)_2$, welcher durch partielle Verseifung in den Monoäther, $C_{14}H_5O_2(OH)_2OCH_3$, übergeht. Ersterer konnte mit keinem der drei, von A. G. Perkin und J. J. Hummel[3]) aus der Chaywurzel isolierten Anthragalloldimethyläthern identifiziert werden, was vorläufig unerklärt bleibt.

Wie M. Bamberger und A. Praetorius mitteilen[4]), hat sich der von ihnen beschriebene, bei der Autoxydation des Anthragallols entstehende schwefelgelbe Körper[5]) als identisch erwiesen mit der von C. Liebermann dargestellten Oxy-α-naphtochinonessigsäure[6]). Demnach muß die früher angegebene Formel $C_{12}H_{10}O_5$ durch $C_{12}H_8O_5$ ersetzt werden. Die Bildung des Körpers erfolgt unter Aufspaltung eines Benzolringes:

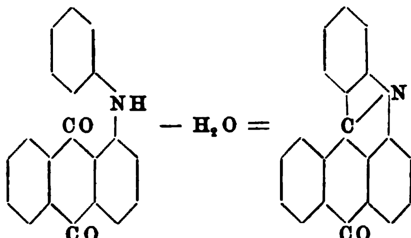


Gallussäureäthylester zerfällt bei der Destillation der Hauptsache nach in Pyrogallol, Kohlensäure und Alkohol; daneben entsteht in kleinen Mengen ein roter Farbstoff, welchen A. G. Perkin[7]) als Rufigallol (Hexaoxyanthrachinon) indentifizierte.

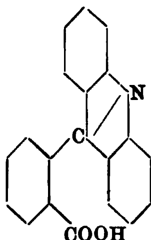
Wie die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. zu Elberfeld in einer Reihe von Patentschriften gezeigt haben, lassen sich in die Oxyanthrachinone an Stelle von Hydroxylgruppen die einwertigen Reste primärer aromatischer Amine einführen[8]). Die so entstehenden Anilide gehen nun unter Wasserabspaltung in neue Körper über, welche sich von den Ausgangsmaterialien durch aus-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2930. — [2]) Monatsh. f. Chem. 23, 1008. — [3]) Jahrb. 3, 499 (1893); 5, 507 (1895). — [4]) Monatsh. f. Chem. 23, 688. — [5]) Jahrb 11, 424 (1901). — [6]) Ibid. 10, 478 (1900). — [7]) Proc. Chem. Soc. 18, 254. — [8]) Jahrb. 6, 486 (1896); 7, 458 (1897); 8, 472 (1898); 9, 436 (1899).

geprägt basischen Charakter unterscheiden und in denen Akridinderivate vermutet wurden. Beim α-Anilidoanthrachinon würde die Kondensation in folgendem Sinne verlaufen:



K. Dammann und L. Gattermann[1]) haben nun die Richtigkeit dieser Hypothese experimentell bewiesen, indem sie Akridylbenzoesäure



in ihr Chlorid überführten und dieses in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid behandelten. Dabei spaltet sich Salzsäure ab und das Chlorid geht in eine Substanz über, welche sich mit dem Kondensationsprodukte aus Anilidoanthrachinon identisch erwies.

Indigo.

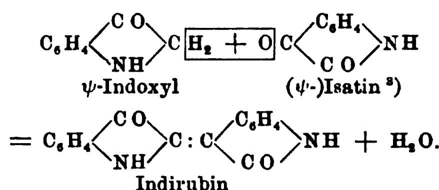
Geschichtliches. Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf erinnerte Herr Beumer daran, daß zu Anfang des vorigen Jahrhunderts Napoleon I. einen Preis von 100000 Mk. auf die künstliche Darstellung des Indigos aussetzte[2]).

Vor einigen Jahren[3]) hat L. Marchlewski, gestützt hauptsächlich auf Versuche von Schunck und Römer[4]) die Ansicht ausgesprochen, daß das in der Waidpflanze, Isatis tinctoria, enthaltene Indican ein Glykosid des Indoxyls von der Formel $C_{14}H_{17}NO_6$ ist. Diese Ansicht ist dann von Hoogewerff und

---

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 325. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1028. — [3]) Jahrb. 8, 476 (1898). — [4]) Ber. 12, 2311 (1892).

ter Meulen experimentell bestätigt worden[1]). Inzwischen wurde von Beijerinck[2]) die Ansicht vertreten, daß nicht alle indigoproduzierenden Pflanzen ein Glykosid des Indoxyls enthalten, daß vielmehr Isatis tinctoria bereits freies Indoxyl enthält. Zu diesem Schlusse wurde er durch die Beobachtung geführt, daß ein wässeriger Auszug von Indigofera leptostachia oder Polygonum tinctorium erst nach der Behandlung mit Salzsäure Indirubin liefert; operiert man dagegen mit einem wässerigen Auszuge von Isatis tinctoria-Blättern, so findet unter dem Einflusse des Isatins auch dann Indirubinbildung statt, wenn man die Salzsäure fortläßt. — Indirubin ist bekanntlich ein Isomeres des Indigblau; es entsteht aus Indoxyl und Isatin wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:



Marchlewski[4]) hat nun die Beobachtung Beijerincks bestätigt, zugleich aber festgestellt, daß ein ganz anderes Resultat erzielt wird, wenn man mit getrockneten Waidblättern arbeitet. In diesem Falle entsteht, statt des Indirubins, ein mit dem Namen Isatocyanin bezeichneter blauer Farbstoff, der sich in seinen Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung vom Indirubin wesentlich unterscheidet. Seine Natur konnte noch nicht aufgeklärt werden. Übrigens ist das Isatocyanin schon vor einigen Jahren von Schunck entdeckt worden[5]). Die Frage, welcher Körper zur Bildung des Isatocyanins Veranlassung gibt, sowie auch die endgültige Entscheidung, ob Isatis tinctoria freies Indoxyl enthält, muß vorläufig offen gehalten werden.

H. Quantin[6]) berichtete über Verfälschung eines aus Kalkutta bezogenen Indigos durch Oxalsäure, welche offenbar zugesetzt war, um bei der Titration mit Permanganat einen höheren Farbstoffgehalt vorzutäuschen.

Wie R. Möhlau und M. R. Zimmermann[7]) gefunden haben, läßt sich der Indigo in kolloide Form überführen, wenn man eine Hydrosulfitküpe mit den, bei der alkalischen Hydrolyse von Eieralbumin nach Paal[8]) entstehenden Spaltungsprodukten, der Lys-

[1]) Jahrb. 10, 497 (1900). — [2]) Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam Proc. 1900, S. 520. — [3]) Vgl. Baeyer, Jahrb. 10, 495 (1900). — [4]) Ber. d. d. chem. Gesells. 35, 4338. — [5]) Chem. News 1900, S. 176. — [6]) Ann. chim. anal. appl. 7, 256 (Chem. Centralbl. 1902, II, 547). — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1040; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 25. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2195 (1902).

albinsäure oder Protalbinsäure behandelt und darauf durch Wasserstoffsuperoxyd den Farbstoff regeneriert. Die so gewonnene Lösung von kolloidalem Indigo ist unbegrenzt haltbar und kann zur Trockne eingedampft werden, ohne daß der Indigo die Hydrosolform einbüßt. Der feste kolloidale Indigo bildet eine dunkelblaue, amorphe, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse. Die wässerige Lösung wird durch Säuren, Alkohol, Aceton, Pyridin gefällt, nicht aber durch Alkalien und deren Salze. Eine der Dialyse unterworfene Lösung kolloidalen Indigos verliert einen Teil ihrer Haltbarkeit, insofern dabei das Eiweißspaltungsprodukt partiell entfernt wird. — Die neue lösliche Form des Indigos läßt sich zum Färben von Textilfasern und zur Herstellung einer die Stahlfedern nicht angreifenden, relativ wasserbeständigen Tinte verwenden.

W. Vaubel[1]) hat seine, schon im vorigen Jahre[2]) kurz mitgeteilten Versuche über die Molekulargröße des Indigblau und Indigrot ausführlicher publiziert und einige Angaben über die Bromierung beider Körper hinzugefügt.

Während man bisher dem Indigblau weder saure noch basische Eigenschaften zuschrieb, ist es A. Binz und A. Kufferath[3]) gelungen, einige wohlcharakterisierte Salze desselben darzustellen, welche freilich mit Wasser sofort in ihre Komponenten zerfallen. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . HCl$, dargestellt durch zweistündiges Behandeln von 1 g Indigo in 400 ccm Eisessig mit einem Strome von Salzsäuregas, bildet stark glänzende, sechsseitige Prismen oder dunkelblaue Flittern. In analoger Weise wurde das Bromhydrat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . HBr$, gewonnen, während ein Jodhydrat nicht erhalten werden konnte. Das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{10}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$, bildet blauschwarze, anscheinend rhombische Tafeln. — Durch Digestion von 4 g Indigopulver mit 50 ccm Eisessig und 10 ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht das Sulfat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . H_2SO_4$, welches beim Erkalten der Lösung in blauen Nadeln anschießt. Ein zweites Sulfat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . 2H_2SO_4$, entsteht durch Behandeln von Indigo mit Schwefelsäure von 60° B.; dasselbe ist schon im D. R.-P. 121450 der Bad. Anilin- und Sodafabrik[4]) beschrieben. — Die Verfasser verweisen auf die Verwertung des Monosulfates für die Reindarstellung des Indigblaus, sowie auf die bisher unbekannte Tatsache, daß Indigo in Salzform und bei der Wahl nicht dissoziierender Solventien ebenso löslich ist, wie andere Farbstoffe. Dies biete nach zwei Seiten hin Anregung zu weiterer experimenteller Arbeit: „einmal für das vielbearbeitete, aber immer noch nicht abgeschlossene Gebiet der Indigoanalyse; zweitens er-

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 39. — [2]) Jahrb. 11, 428 (1901). — [3]) Ann. 325, 196. — [4]) Jahrb. 11, 455 (1901); vgl. auch Franz. Pat. 296036; Jahrb. 10, 500 (1900).

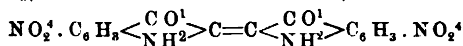
scheint es als eine nicht uninteressante Aufgabe, das Verhalten des Indigos gegen Reagentien in Lösung zu untersuchen, was bisher wegen der vermeintlichen Unlöslichkeit dieses Farbstoffes nicht geschehen konnte“.

A. Binz[1]) teilte einen Versuch mit, der zu Gunsten der von Vaubel[2]) ausgesprochenen Ansicht betreffend das rote Reduktionsprodukt des Indigos gedeutet werden kann.

A. Wangerin und D. Vorländer[3]) haben die von A. Bernthsen[4]) angegebene Titration des Indigos mit Hydrosulfit, welche von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik weiter ausgebildet und empfohlen wurde[5]), einer eingehenden Prüfung unterzogen. Das Ergebnis war, daß eine, durch den im Wasser gelösten Sauerstoff bedingte Fehlerquelle beseitigt werden kann, indem man die dem Sauerstoffgehalte entsprechende Menge Hydrosulfit bestimmt und in Abzug bringt. — Bei dieser Gelegenheit fanden die Verfasser auch eine Vereinfachung der Titration des im Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung, auf welche hier nur verwiesen werden kann[6]).

Vor einigen Jahren hat R. Camps bei der Reduktion von o-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure die Bildung eines öligen Nebenproduktes beobachtet, welches beim Überhitzen reichliche Mengen kristallisierten Indigos lieferte und zu der Engler-Emmerlingschen Indigosynthese — Erhitzen von o-Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk — in Beziehung gesetzt wurde[7]). Nach neuerer Untersuchung des Verfassers[8]) ist der Körper ein o,o-Diacetohydrazobenzol, $CH_3CO.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.COCH_3$; er entsteht noch auf andere Weise, u. a. auch in der von Engler und Emmerling benutzten Mischung von o-Nitroacetophenon und Zinkstaub mit oder ohne Zusatz von Natronkalk. Hiernach kann die Engler-Emmerlingsche Synthese in zwei Phasen zerlegt werden: eine Reduktion — Bildung des Diacetohydrazobenzols — und eine intramolekulare Oxydation — Überhitzen des Reduktionsproduktes, Indigobildung.

Durch Kondensation von 2,4-Dinitrobenzaldehyd[9]) mit Aceton in Gegenwart von Barytwasser erhielten P. Friedländer und P. Cohn[10]) „Dinitrophenylmilchsäureketon“, $C_6H_3(NO_2)_2.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, welches durch Soda in 4,4-Dinitroindigo:

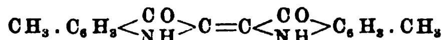


$$NO_2^4.C_6H_3<^{CO^1}_{NH^2}>C=C<^{CO^1}_{NH^2}>C_6H_3.NO_2^4$$

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 229. — [2]) Jahrb. 11, 428 (1901). — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 281. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2277, 2283 (1880). — [5]) In der Jahrb. 9, 437 (1899) erwähnten Schrift. — [6]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 439. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3232 (1902). — [8]) Arch. d. Pharm. 240, 423 (Chem. Zentralblatt 1902, II, S. 939). — [9]) Vgl. den Abschnitt „Zwischenprodukte“ (S. 391). — [10]) Monatsh. f. Chem. 23, 1003.

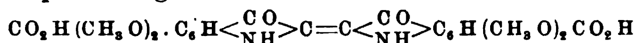
übergeht. Derselbe ist isomer mit dem von Baeyer aus Nitroisatin dargestellten 5,5-Dinitroindigo. Er gleicht dem Indigo, gibt aber auf der Faser eine grünstichigere und reinere Färbung.

M. Kuhara und M. Czikashige [1]) berichteten über einige Versuche, welche sie als Bestätigung ihrer Ansicht über den Verlauf der Flimmschen Indigosynthese [2]) betrachten. Bei der Gelegenheit stellten sie mittels der isomeren Chloracettoluidine drei isomere Dimethylindigo



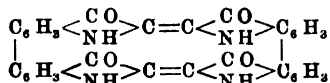
und mit Hilfe des Choracet-as-m-xylidins einen Dimethylindigo dar. Die Stellung der Substituenten bezeichnen sie durch eine, von der obigen leider abweichende Bezifferung, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden muß.

Durch alkalische Kondensation von Nitroopiansäure, $C_6H.CHO^1.NO_2^2.(OCH_3)_2^{4,5}.COOH^6$, mit Aceton hat vor längerer Zeit C. Liebermann [3]) eine Tetramethoxyindigodikarbonsäure erhalten. Dieser Opianindigo



entsteht dabei aber nur in sehr geringer Menge (5 Proz. der Theorie). G. Book [4]) ermittelte als Ursache hierfür die Bildung von Acetonylnitromekonin als Hauptprodukt, welche der Indigobildung entgegenwirkt.

J. Moir [5]) übertrug die Indigosynthese mittels Anthranilsäure auf Benzidindikarbonsäure, um so zu einem Diindigotin



zu gelangen und den Einfluß der Verdoppelung des Moleküls auf die Farbe zu studieren. Er erhielt auch einen blauen Farbstoff, aber in so geringer Menge, daß die Analyse und nähere Untersuchung unterbleiben mußte.

Über den Karbindigo [6]) haben S. Gabriel und J. Colman [7]) einige ergänzende Beobachtungen mitgeteilt, auf welche hiermit verwiesen sei.

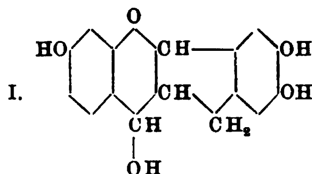
Farbstoffe unbekannter Konstitution.

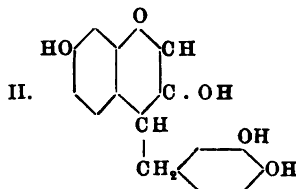
Auch im verflossenen Jahre stand die Diskussion und die weitere experimentelle Bearbeitung der Frage nach der Konsti-

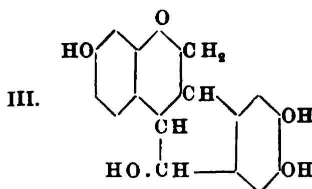
---

[1]) Amer. Chem. Journ. 27, 1. — [2]) Jahrb. 10, 499 (1900). — [3]) Ber. 19, 352 (1886). — [4]) Ber. 35, 1498 (1902). — [5]) Proc. Chem. Soc. 18, 194. — [6]) Jahrb. 10, 501 (1900). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2426.

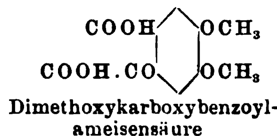
tution des Brasilins und Hämatoxylins[1]) im Vordergrunde des Interesses. W. H. Perkin jun. einerseits suchte die von ihm aufgestellte Brasilinformel I noch sicherer zu begründen, während St. v. Kostanecki einstweilen noch an seiner durch die Formel II ausgedrückten Ansicht festhält, daneben aber auch die der Perkinschen schon viel ähnlichere Formel III in Betracht zieht:



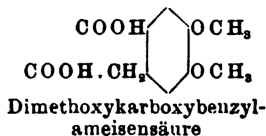




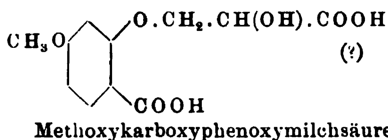
Aus den umfassenden Experimentaluntersuchungen von W. H. Perkin jun.[2]) sei hier folgendes angeführt. Bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, außer m-Hemipinsäure, 2-Karboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure und Brasilsäure[3]) nach:



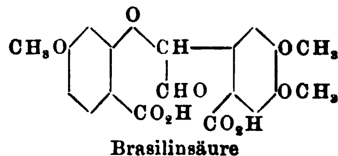
Dimethoxykarboxybenzoylameisensäure



Dimethoxykarboxybenzylameisensäure



Methoxykarboxyphenoxymilchsäure



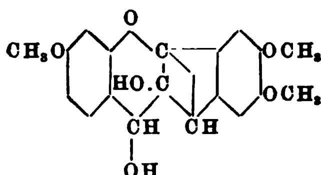
Brasilinsäure

welche durch ihre Eigenschaften und weitere Umsetzungen näher charakterisiert wurden. Chromsäure oxydiert Trimethylbrasilin zu Trimethylbrasilon, welches durch Wasserabspaltung in Anhydrotri-

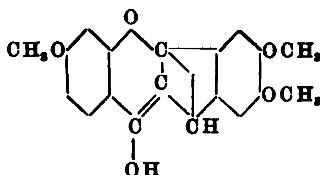
---

[1]) Jahrb. 11, 433 (1901). — [2]) Proc. Chem. Soc. 18, 147; Journ. Chem. Soc. 81, 221, 235, 1008, 1040, 1057; Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2946. — [3]) Jahrbuch 11, 433 f. (1901).

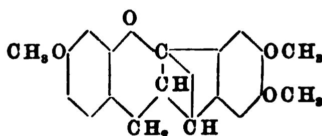
methylbrasilon und durch Reduktion (mittels Phenylhydrazin) in Deoxytrimethylbrasilon übergeht. Für diese Körper werden, unter Vorbehalt, die folgenden Formeln aufgestellt:



Trimethylbrasilon

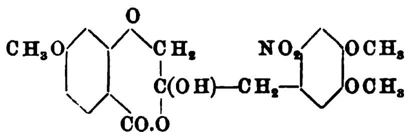


Anhydrotrimethylbrasilon

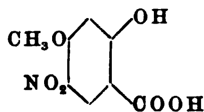


Deoxytrimethylbrasilon

Durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Trimethylbrasilon entsteht Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon, neben Nitromethoxysalicylsäure:

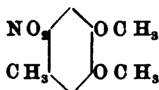


Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon

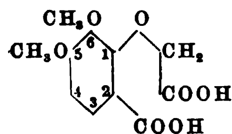


Nitromethoxysalicylsäure

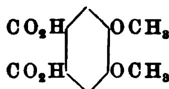
Durch Spaltung mit Alkalien geht das Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon in zwei Körper $C_9H_{11}NO_4$ bezw. $(C_9H_{10}NO_4)_2$ über, deren erster sich als Nitrodimethylhomobrenzkatechin erwies:



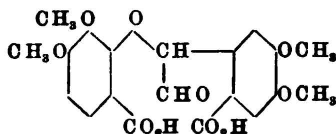
Tetramethylhämatoxylin lieferte analoge Produkte; durch Oxydation entstehen



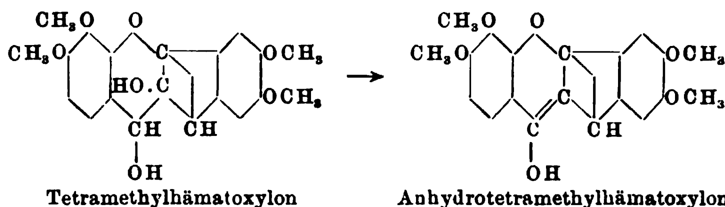
2-Karboxy-5,6-dimethoxyphenoxyessigsäure



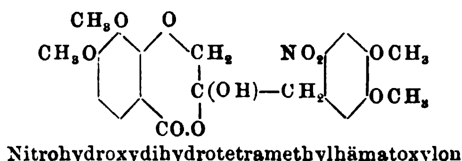
m-Hemipinsäure



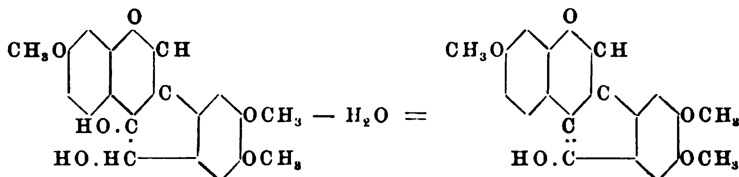
Hämatoxylinsäure



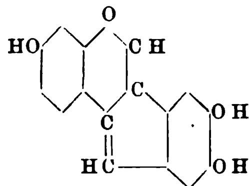
Das Tetramethylhämatoxylon geht durch Äthylieren und Verseifen in die Anhydroverbindung über. — Salpetersäure führt Tetramethylhämatoxylon über in



Auch die Arbeiten St. v. Kostaneckis und seiner Schüler[1]) können hier nur kurz zusammengefaßt werden. Dem durch Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukte des Brasilintrimethyläthers, $C_{19}H_{18}O_6$, — Perkins Trimethylbrasilon[2]) — und einem daraus durch Wasserabspaltung entstehenden Körper gibt v. Kostanecki die Formeln:



Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Körper $C_{19}H_{18}O_6$ wird derselbe entmethyliert und zugleich reduziert, wodurch eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ entsteht, welcher die Formel

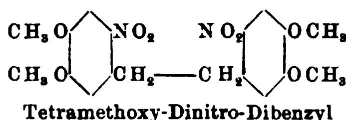


erteilt wird.

---

[1]) Ber. 35, 1667, 1675, 2608, 4285. — [2]) Beide Beobachter geben den Schmelzpunkt dieses Körpers abweichend an.

Bei der Einwirkung kalter Salpetersäure auf Trimethylbrasilon resultierte, übereinstimmend mit Perkins Angabe, ein Körper $C_{19}H_{19}NO_9$ — Perkins Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon —, aus welchem durch Spaltung mit Alkali, neben dem auch von Perkin beobachteten Nitrodimethylhomobrenzkatechin (= Nitrohomoveratrol), ein



Tetramethoxy-Dinitro-Dibenzyl

hervorging. — In der zweiten der angeführten Abhandlungen finden sich auch Erörterungen über die Konstitution des Brasileïns und Hämateïns, welche aber verfrüht erscheinen, solange die Formeln des Brasilins und Hämatoxylins selbst noch streitig sind; es muß deshalb dieser Hinweis genügen.

J. Herzig und J. Pollak hatten im vorigen Jahre [1]) aus dem Brasileïn durch Reduktion und darauf folgende Acetylierung den Körper $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ erhalten. In Fortsetzung ihrer Untersuchungen [2]) führten sie die Reduktion und Acetylierung des Brasileïns gleichzeitig aus, wobei auffallenderweise ein Produkt mit nur drei Acetylgruppen $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ entsteht. — Durch Oxydation des Trimethylbrasilins mit Chromsäure gelangten sie zu einem Körper $C_{19}H_{18}O_6$, der in der Zusammensetzung mit Perkins Trimethylbrasilon übereinstimmt; infolge abweichender Eigenschaften hielten ihn die Verfasser für verschieden von diesem und bezeichneten ihn als β-Trimethylbrasilon. Nach einer neueren Mitteilung Perkins [3]) kann aber diese Verschiedenheit nicht aufrecht erhalten werden. — Durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trimethylbrasilon resultierte ein Trimethyldehydrobrasilin, welches in Form des Acetates $C_{16}H_6O(OCH_3)(OC_2H_3O)$ charakterisiert wurde; letzteres scheint mit dem früher beschriebenen Trimethylacetyldehydrobrasilin [4]) isomer zu sein. Auch ein Tetramethyldehydrobrasilin, $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$, wurde in einer α- und einer β-Modifikation beschrieben.

Der in den Blüten von Tagetes patula enthaltene gelbe Farbstoff, das Quercetagetin, hat nach A. G. Perkin [5]) die Formel $C_{15}H_{10}O_8$; er bildet ein Sulfat $C_{15}H_{10}O_8 . H_2SO_4$, ein Monokaliumsalz $C_{15}H_9KO_8$ und ein Hexaacetat $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$. Er enthält keine Methoxylgruppe und gibt in der Alkalischmelze Protokatechusäure und ein noch nicht näher charakterisiertes Phenol. Quercetagetin färbt ähnlich, aber mit etwas braunerem Tone als

[1]) Jahrb. 11, 434 (1901). — [2]) Monatsh. f. Chem. 23, 165. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 840. — [4]) Jahrb. 5, 516 (1895). — [5]) Proc. Chem. Soc. 18, 75.

Quercetin, von dem es sich nur durch das Plus eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Gleich diesem ist es daher wohl ein Flavonderivat, vermutlich ein Hexaoxyflavon.

Das Katechin, der an sich farblose Bestandteil der Katechuarten, welcher durch Oxydation in einen sehr echten braunen Farbstoff übergeht und besonders für die Baumwollfärberei und Druckerei wichtig ist, bot bisher der Erforschung seiner chemischen Natur erhebliche Schwierigkeiten. Eine ganze Reihe von Formeln wurden für dasselbe aufgestellt, aber nicht genügend gestützt. Im verflossenen Jahre haben es St. v. Kostanecki und seine Schüler einerseits, A. G. Perkin anderseits zum Gegenstande ihrer Studien gemacht. St. v. Kostanecki und J. Tambor[1]) leiteten für ein von Merck bezogenes Präparat aus ihren Analysen die Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ ab. Sie erhielten ein Pentaacetat, $C_{15}H_9O(O.COCH_3)_5$, und einen Tetramethyläther, $C_{15}H_9O.OH(OCH_3)_4$, sowie einen Monoacetyltetramethyläther, $C_{15}H_9O(O.COCH_3)(OCH_3)_4$. Die beiden letzteren Verbindungen gaben bei der Oxydation mit Chromsäure eine, in Analogie mit dem Trimethylbrasilon als Trimethylkatechon bezeichnete Verbindung $C_{18}H_{18}O_7$. Die erhaltenen Produkte wurden zum Teil gemeinsam mit M. Karnowski und R. G. Krembs näher charakterisiert.

Nach A. G. Perkin und E. Yoshitake[2]) enthält Acacia Katechu ein Katechin *a*, $C_{15}H_{14}O_6.3H_2O$; Gambir-Katechu Katechin *b*, $C_{15}H_{14}O_6.4H_2O$ und Katechin *c*, $C_{15}H_{14}O_6$. *a* liefert ein Pentabenzoat und eine Azobenzolverbindung $C_{15}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$; bei der Alkalischmelze zerfällt es in Phloroglucin, Protokatechusäure und eine der Essigsäure ähnliche Säure. *b* gibt entsprechende Derivate; *c* ist nur in sehr kleiner Menge vorhanden und konnte deshalb erst flüchtig untersucht werden; in der Kalischmelze verhält es sich wie *a* und *b*. — Cyanomaklurin, ein Bestandteil von Artocarpus integrifolia, scheint mit diesen Katechinen isomer zu sein.

Den Farbstoff der roten Trauben untersuchte L. Sostequi[3]). Nach der Zusammensetzung eines Pentaacetates und eines Pentabenzoates wäre dem Farbstoffe selbst die Formel $C_{19}H_{14}O_8$, bezw. $C_{19}H_9O_3(OH)_5$ zuzuschreiben. Derselbe gibt durch alkalische Spaltung Protokatechusäure, daneben Brenzkatechin und Oxyhydrochinon (?). Verfasser hält den Körper für ein Tanninderivat der Protokatechusäure und gibt ihm eine Formel, welche aber mit seinem Farbstoffcharakter kaum vereinbar ist.

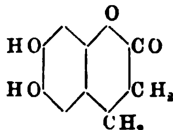
Zur Bestimmung des Tannins in Gerbstoffhölzern und

[1]) Ber. 35, 1867, 2408, 2410. — [2]) Proc. Chem. Soc. 18, 132; Journ. Chem. Soc. London 81, 1160. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 17.

Extrakten ermittelt A. Thompson[1]) nacheinander das Volumen an Sauerstoff, welches eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung von Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung für sich allein, und dann in Gegenwart der zu untersuchenden, in geeigneter Weise gereinigten Tanninprobe entwickelt. Zur Ausführung der Methode hat er einen als „Tannometer" bezeichneten Apparat konstruiert.

Aus dem „grünen Ebenholze", einem in England verwendeten gelben Farbholze, isolierten A. G. Perkin und S. H. C. Briggs[2]) zwei Farbstoffe: Excoecarin, $C_{18}H_{12}O_5$, und Jacarandin, $C_{14}H_{12}O_6$. Ersteres ist ein schwacher substantiver Farbstoff für tierische Fasern: es bildet ein Tribenzoat, $C_{13}H_9O_5(C_7H_5O)_3$, und einen Dimethyläther, welcher fluoreszierende Lösungen gibt. Durch Brom in Gegenwart von alkoholischem Kaliumacetat geht es in Excoecaron, $C_{13}H_{10}O_5$, über. — Jacarandin gleicht in tinktorieller Hinsicht dem Luteolin; es gibt ein Diacetat, $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$, und ein Dibenzoat, $C_{14}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. Das Kaliumsalz entspricht der Formel $C_{28}H_{23}O_{10}K$ (?). — Das Holz enthält außerdem noch zwei rotgelbe Harze, von denen aber nur das eine färbende Eigenschaften besitzt.

Bei der Fortführung seiner Untersuchungen über die Farbstoffe der Äsculetinreihe[3]) fand C. Liebermann in Gemeinschaft mit S. Lindenbaum[4]), daß Äsculetin durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser in einem Kohlensäurestrome, neben dem schon früher untersuchten Hydroäsculetin, ein Äsculetinbihydrür,



liefert. Der Körper ist äußerst empfindlich und seine Reindarstellung daher mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Mit Ammoniak gibt er zunächst einen blauen Farbstoff, der sich aber durch Ansäuern mit 10 proz. Schwefelsäure in einen eosinähnlichen, stark fluoreszierenden Farbstoff verwandelt. Die Zusammensetzung dieses, als Äsculameïn bezeichneten Körpers konnte noch nicht scharf ermittelt werden. Derselbe färbt Wolle schwach rot; der zugehörige gebromte Farbstoffe rotviolett. Auch die Darstellung des Äsculameïns gelingt nur unter ganz bestimmten, im Original näher angegebenen Bedingungen.

---

[1]) Compt. rend. 135, 689; Ann. Chim. Phys. [7], 28, 282. — [2]) Proc. Chem. Soc. 18, 11; Journ. Chem. Soc. London 81, 210. — [3]) Jahrb. 11, 435 (1901). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2919.

Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf eine wässerige, 2 bis 3 Mol. NaOH enthaltende Lösung von Amidoorcin erhielten F. Henrich und W. Meyer[1]) einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Farbstoff. Ersterer ist dem natürlichen Orceïn ähnlich; letzterer dem Lackmusfarbstoff. Beide konnten bisher noch nicht scharf charakterisiert werden. Es scheint, daß bei der Autoxydation des Amidoorcins sich Phenoxazinderivate bilden, welche vielleicht mit den natürlichen Orcinfarbstoffen in naher Beziehung stehen.

R. Dubois[2]) untersuchte den Vorgang der Farbstoffbildung in den Purpurschnecken. Die Bildung des Purpurs erfolgt, wie man seit langem weiß, erst außerhalb der Sekretionsdrüsen unter der Einwirkung des Lichtes. Dabei findet Reduktion zweier Chromogene statt, von denen das eine einen roten, das andere einen blauen Farbstoff liefert; das Gemenge beider bildet den Purpur. Verfasser hat nun gefunden, daß diese Wirkung unter Einfluß eines Enzyms zustande kommt, welchem er den Namen Purpurase erteilt. Die Versuche erstreckten sich mit gleichem Erfolge auf Murex brandaris und Purpura lapillus.

Über künstliche Farbstoffe unbekannter Konstitution ist wenig zu berichten.

R. Vidal[3]) glaubt, daß bei der Bildung des Anilinschwarz durch Oxydation von Anilin zuerst p-Amidophenol, und dann weiter p-Amidooxydiphenylamin entsteht. Er stellt daraufhin eine Formel auf, welche weder mit der durch die Analysen gegebenen Zusammensetzung, noch mit dem Farbstoffcharakter des Körpers vereinbar ist.

A. Weinschenk[4]) erhielt durch Kondensation von m-Phenylendiamin und Chloroform einen braunen substantiven Baumwollfarbstoff, welcher gegen Säuren, Alkalien und Licht beständig ist. m-Toluylendiamin gibt einen ähnlichen Farbstoff.

Benzidinblau nennt G. Saget[5]) einen blauen Farbstoff, den er durch Oxydation von Benzidinchlorhydrat mit Permanganat oder Braunstein erhielt, und der sich auch auf der Faser erzeugen läßt. Derselbe dürfte identisch sein mit den längst bekannten blauen Niederschlägen, welche Dichromat oder Ferricyanat in Benzidinlösungen erzeugen.

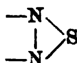
Dem in roten Nadeln kristallisierenden Purpurogallin, welches durch Oxydation von Pyrogallol oder durch Vereinigung desselben mit Chinon entsteht, wurde bisher die Formel $C_{18}H_{14}O_9$ oder

---

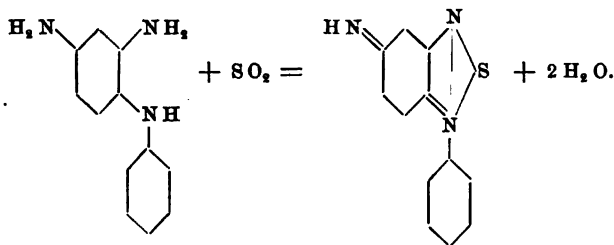
[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. **1**, 595, 599. — [2]) Compt. rend. **134**, 245; **136**, 117. — [3]) Mon. scientif. [4] **16**, I, 218; Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 957. — [4]) Chem.-Ztg. **27**, 13. — [5]) Mon. scientif. [4], **16**, II, 655; Chem. Zentralbl. 1902, II, 897.

$C_{20}H_{16}O_9$ zugeschrieben. Nach A. G. Perkin und A. B. Steven[1]) kommt ihm aber ein viel kleineres Molekulargewicht zu und die wahrscheinliche Formel $C_{11}H_8O_5$. Es wurde ein Bromderivat, $C_{11}H_6O_5Br_2$, ein Tetracetat, $C_{11}H_4O_5(C_2H_3O)_4$, und ein Tribenzoat, $C_{11}H_5O_5(C_7H_5O)_3$, dargestellt. Gallussäure gab bei der Oxydation mit Ferricyankalium eine, in gelbroten Nadeln kristallisierende Purpurogallinkarbonsäure, $C_{11}H_7O_5.COOH$.

Im Anschlusse an unsere Besprechung des D. R.-P. Nr. 122850[2]) und die darin aufgestellten Konstitutionsformeln für gewisse Schwefelfarbstoffe übersandte Herr Chr. Ris dem Herausgeber den Abdruck eines Pli cacheté der Firma J. R. Geigy u. Co.[3]), in welchem der Nachweis versucht ist, daß diese Farbstoffe, wie es die angeführten Formeln zum Ausdrucke bringen, als Chromophor eine Piazthiolgruppe

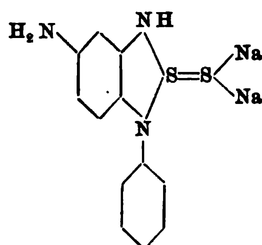


enthalten. Derselbe stützt sich auf folgende Tatsachen. Erhitzt man 2,4-Diamidodiphenylamin mit wässeriger schwefliger Säure auf 180 bis 190°, so bildet sich ein in den meisten Solventien unlöslicher schwarzer Körper, welcher die typischen Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffs besitzt: Löslichkeit in Schwefelnatrium und Färbevermögen für ungebeizte Baumwolle; die schwarze Färbung wird durch Oxydation verstärkt. Für die Bildung dieses Körpers wird die folgende Gleichung aufgestellt:

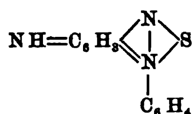


Das wäre die Formel eines Indulins, in welchem ein Benzolrest durch Schwefel ersetzt ist. — Durch Zinn und Salzsäure wird der Farbstoff zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Regeneration des ursprünglichen Diamidodiphenylamins. — Von den Lösungen des Farbstoffes in Schwefelalkali wird angenommen, daß sie Additionsprodukte, z. B.

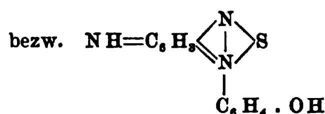
[1]) Proceed. Chem. Soc. 18, 74. — [2]) Jahrb. 11, 438 (1901). — [3]) Bull. Soc. Chim. Mulhouse, 1901, Nr. 9.



enthalten. — Auch eine Sulfosäure und ein hydroxylierter Farbstoff



bezw.



wurden dargestellt. — Es muß abgewartet werden, ob und wie weit diese Anschauungen durch exakte Untersuchungen Bestätigung finden werden [1]).

[1]) Vgl. den Abschnitt über die Patente, Teer- u. Farbenchemie II.

Teer- und Farbenchemie II.

Von

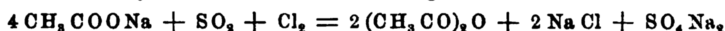
P. Friedländer.

Patente.

Roh- und Zwischenprodukte.

Für die Darstellung von Anhydriden organischer Säuren, von denen vielleicht das Essigsäureanhydrid am ersten berufen sein dürfte, eine größere Rolle in der Farbenindustrie zu spielen, hat sich von den bisher dafür benutzten anorganischen Chloriden und Oxychloriden ($PCl_5, PO.Cl_3$) am besten das jetzt leicht zugängliche Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 bewährt.

Wie die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) fanden, genügt es für die Darstellung von Essigsäureanhydrid, die beiden Komponenten $SO_2 + Cl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur über trockenes Natriumacetat zu leiten, um eine fast theoretische Ausbeute an Anhydrid nach der Gleichung



$$4\,CH_3COONa + SO_2 + Cl_2 = 2\,(CH_3CO)_2O + 2\,NaCl + SO_4Na_2$$

zu erhalten. Die von H. Keßler[2]) für den gleichen Zweck vorgeschlagene Verwendung von Chlorschwefel dürfte keine Vorzüge bieten.

Erwähnt sei hier, daß die Darstellung von Ameisensäure aus feuchtem Kohlenoxyd und Natronkalk so weit ausgearbeitet ist, daß dieselbe gegenwärtig in konzentrierter Form zu einem recht niedrigen Preise in den Handel kommt. Es empfiehlt sich infolgedessen bisweilen, an Stelle von Acetverbindungen **Formyl**derivate aromatischer Basen u. s. w. darzustellen, wie es z. B. von Fr. Gaeß für einige Naphtylendiaminderivate (Monoformyl-14-naphtylendiamin-6(7)-sulfosäure[3]) vorgeschlagen wurde.

---

[1]) D. R.-P. 127 350 vom 26. Juni 1900. — [2]) D. R.-P. 132 605 vom 11. November 1900. — [3]) D. R.-P. 138 030 vom 14. Januar 1902; 138 031 vom 30. März 1902.

Von neuerdings isolierten Bestandteilen des Steinkohlenteers sei hier auf das Fluoren- und Diphenylenoxyd[1]) hingewiesen, die aus den Anthracenölen durch Ätzkali isoliert werden können. Eine Methode zur Trennung der drei isomeren Kresole schlägt Rud. Rütgers[2]) vor. Durch fraktionierte Destillation läßt sich aus dem Gemisch das niedriger siedende o-Kresol in leidlich reinem Zustande fast völlig abscheiden. Das zurückbleibende Gemenge von etwa 40 Proz. p- und 60 Proz. m-Kresol wird mit einer dem p-Kresol entsprechenden Menge entwässerter Oxalsäure behandelt, die letzteres in festen filtrierbaren Oxalsäureester überführt, während m-Kresol unangegriffen bleibt. Die Reinigung des m-Kresols ist von praktischem Interesse, seit dasselbe in großen Mengen in das in der Sprengtechnik verwendete Trinitro-m-Kresol übergeführt wird (die isomeren Kresole liefern beim Nitrieren keine Trinitroderivate).

Für die Darstellung von Benzylchlorid und ähnlichen in der Seitenkette chlorierten Benzolhomologen empfiehlt A. Wohl[3]) die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe. o-Chlortoluol erhält die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[4]) durch Chlorieren von p-Toluolsulfochlorid (Abfallprodukt der Saccharinfabrikation) bei Gegenwart eines Chlorüberträgers zu o-Chlor-p-toluolsulfochlorid und Abspaltung der Sulfogruppe durch Hydrolyse. — Die Verbindung findet Verwendung zur Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd.

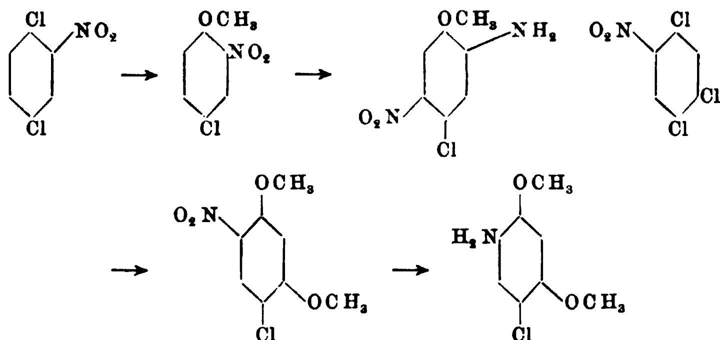
Eine Modifikation des Gattermannschen Verfahrens zum Ersatz der Amidogruppe durch SO_2H bezw. SO_3H wurde von der Baseler Chemischen Fabrik[5]) beschrieben. Man erhält danach Sulfinsäuren in guter Ausbeute, wenn man eine Diazoverbindung zunächst mit Bisulfit, dann mit alkoholischer schwefliger Säure versetzt und in der Kälte etwas Kupfervitriollösung zufügt. So entsteht aus Anthranilsäureester Sulfinbenzoesäuremethylester, der auf Saccharin verarbeitet werden kann.

Von aromatischen Chlorderivaten sind neuerdings verschiedene bisher nicht benutzte Verbindungen als Zwischenprodukte der Farbenfabrikation verwendet worden. Das leicht zugängliche p-Dichlorbenzol[6]) liefert beim Sulfurieren eine Sulfosäure, die durch

[1]) D. R.-P. 124150 vom 28. Juli 1900; 130679 vom 21. Febr. 1901, Aktiengesellschaft f. Teer- u. Erdölind.; vergl. Jahrb. XI, 1901, S. 376. — [2]) D. R.-P. 137584 vom 23. November 1901. — [3]) D. R.-P. 139552 vom 16. Juli 1901. — [4]) D. R.-P. 133000 vom 23. November 1901. — [5]) D. R.-P. 130119 vom 14. August 1900. — [6]) Von dem beim Chlorieren von Benzol gleichzeitig entstehenden o-Dichlorbenzol läßt sich die p-Verbindung leicht durch Schwefelsäure trennen, welche zunächst o-Dichlorbenzol sulfuriert. Die o-Dichlorbenzolsulfosäure kann durch Verschmelzen mit Ätznatron in Brenzkatechinsulfosäure übergeführt werden: D. R.-P. 137119 vom 25. April 1902, Chem. Fabrik Griesheim-Elektron.

Schmelzen mit Ätznatron glatt in p-Chlorphenolsulfosäure übergeführt wird. Die aus letzterer durch Nitrieren und Reduktion entstehende p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure [1]) findet in der Azofarbenfabrikation Verwendung. Sie läßt sich auch durch Behandeln von p-Chlor-o-nitrophenol mit Sulfiten [2]), weniger glatt durch Sulfurieren, Nitrieren und Ersatz des Cl durch OH [3]) erhalten. In dem durch Nitrieren von p-Dichlorbenzol erhältlichen Nitrodichlorbenzol wird das o-Chloratom bei Einwirkung von Methylalkohol und Alkali leicht durch Methoxyl ersetzt. Bei der Reduktion des so entstehenden Chlornitranisols und Nitrieren der Acetverbindung des Chloranisidins erhielt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [4]) ein neues Nitrochloranisidin, das ebenso wie das Nitro-o-anisidin das Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe bildet.

In analoger Weise läßt sich Nitrotrichlorbenzol in Chloramidoresorcindimethyläther überführen [5]):



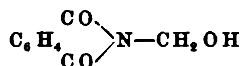
Derartige Umsetzungen sind im Hinblick auf die bekannte leichte Ersetzbarkeit des Chlors im o- und p-Nitro- bezw. Dinitrochlorbenzol nicht überraschend, ebensowenig wie die Bildung von Diphenylaminderivaten, welche derartige Nitrohalogenderivate des Benzols bei der Einwirkung auf primäre aromatische Amine, Amidophenole u. s. w. geben. Auch von diesen Verbindungen sind in letzter Zeit eine ganze Anzahl dargestellt; sie dienen fast ausschließlich zur Gewinnung von Schwefelfarbstoffen [6]).

Für die Darstellung aromatischer Nitroalkohole bezw. -benzyl-

---

[1]) D. R.-P. 132423 vom 16. Mai 1901, Badische Anilin- u. Sodafabrik. — [2]) Franz. Pat. 311700 vom 12. Juni 1901, Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation. — [3]) Franz. Pat. 301530 vom 22. Juni 1900, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning. — [4]) D. R.-P. 137956 vom 25. August 1901. — [5]) D. R.-P. 135331 vom 9. Oktober 1901, Badische Anilin- u. Sodafabrik. — [6]) Vgl. D. R.-P. 127441 vom 22. März 1901; 137108 vom 19. November 1901. Einwirkung von Dinitrochlor- bezw. Trinitrodichlorbenzol auf p-Amidophenol u. s. w., Badische Anilin- u. Sodafabrik.

amine wurde ein hübsches Verfahren von J. Tscherniak[1]) patentiert. Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Nitrobenzol, Nitrotoluolen vereinigen sich bekanntlich 2 Mol. der letzteren mit CH_2O unter Wasseraustritt zu einem Diphenylmethanderivat, in welchem sich die Nitrogruppen zum Methankohlenstoffatom in der m-Stellung befinden. Legt man gewissermaßen den Formaldehyd einseitig fest, indem man ihn mit Phtalimid zu Oxymethylphtalimid



vereinigt, so läßt sich letzteres mit 1 Mol. Nitrotoluol kondensieren. Nach Abspaltung von Phtalsäure resultiert Nitromethylbenzylamin $C_6H_3CH_3NO_2 . CH_2NH_2$, das sich leicht in Nitrobenzylalkohol umwandeln läßt.

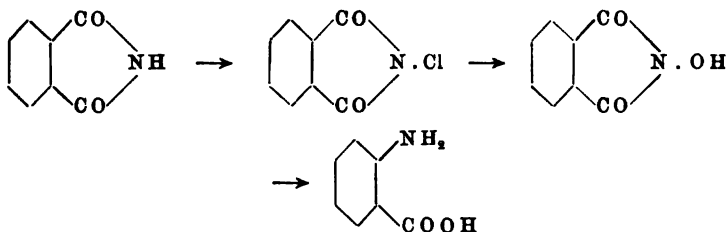
Von aromatischen Aldehyden interessiert technisch in erster Linie der o-Nitrobenzaldehyd, dessen Darstellung aus o-Nitrotoluol aber ein noch immer nicht sehr befriedigend gelöstes Problem bildet. Bei der direkten Chlorierung des Nitrotoluols, die bis jetzt noch die besten Resultate liefert, bilden sich neben o-Nitrobenzylchlorid stets auch nicht unbeträchtliche Mengen von kernchlorierten Produkten, namentlich o-Chlorbenzylchlorid, und bei der Verarbeitung auf Nitrobenzylalkohol ⟶ Nitrobenzaldehyd (nach Kalle u. Co.) entsprechende Mengen o-Chlorbenzylalkohol. Die Überführung der Chloride in die Benzylalkohole läßt sich nach einer Beobachtung der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[2]) glatter vornehmen, wenn man Alkalikarbonatlösung statt bei 100° bei 85° einwirken läßt. Ferner gestattet eine Siedepunktsdifferenz von 12° gegenwärtig bereits eine praktisch ausführbare Trennung des o-Chlor- vom o-Nitrobenzylalkohol durch fraktionierte Destillation im Vakuum[3]). Die direkte Oxydation der Methylgruppe des o-Nitrotoluols zu —COH bereitet immer noch Schwierigkeiten. Besser gelingt sie bei einigen anderen Toluolderivaten; so lassen sich o-Toluolsulfosäuren ziemlich glatt zu Benzaldehydsulfosäuren oxydieren, die für die Darstellung alkaliechter saurer Triphenylmethanfarbstoffe von Interesse sind. Zu dem gleichen Zweck stellte die Société chimique des usines du Rhône[4]) durch Sulfurieren von m-Toluylaldehyd eine m-Toluylaldehydsulfosäure dar, welche die Sulfogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe enthält.

Von aromatischen Karbonsäuren steht nach wie vor die Anthranilsäure als Ausgangsprodukt für synthetischen Indigo

---

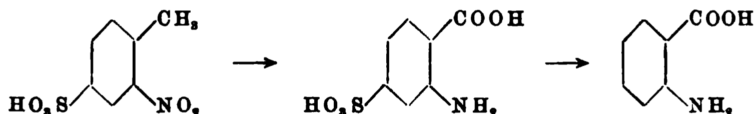
[1]) D. R.-P. 134 979 vom 2. Juni 1901; 134 980 vom 23. Juni 1901. — [2]) D. R.-P. 128 046 vom 20. März 1900. — [3]) D. R.-P. 128 998 vom 20. März 1900. — [4]) D. R.-P. 134 978 vom 27. Febr. 1901.

im Vordergrunde des technischen Interesses. Ihre bekannte Bildung aus Phtalimid bezw. Phtalaminsäure, unterchlorigsauren Salzen und Alkalien, auf der immer noch die praktisch wichtigste Darstellungsmethode basiert ist, wurde von verschiedener Seite eingehend studiert. Es gelang, die einzelnen Phasen der Reaktion festzuhalten und die Bildungsbedingungen der Zwischenprodukte genau zu präzisieren. So läßt sich Phtalimid, in Wasser suspendiert, durch Behandeln mit Chlor direkt in Phtalchlorimid [1]) überführen, das sich mit Alkalien zu Anthranilsäure umsetzt (unter intermediärer Bildung von Phtalylhydroxylamin)



Phtalhydroxylamin bezw. Phtalhydroxylaminsäure [2]) läßt sich leicht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid darstellen und erfährt schon beim Kochen mit Sodalösung eine glatte Umlagerung zu Anthranilsäure. Läßt man die Einwirkung von Hypochloriten in alkalisch-alkoholischer Lösung vor sich gehen, so bildet sich Anthranilsäureester [3]).

Praktische Vorteile bieten diese Modifikationen des alten Verfahrens aber vorläufig nicht, und auch die neuerdings von Kalle u. Co. beschriebene sehr glatt verlaufende Umwandlung der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure in Anthranilsulfosäure [4]) durch Erhitzen mit Natronlauge und die Überführung derselben in Anthranilsäure durch Natriumamalgam



dürfte kaum dagegen in Frage kommen.

Von Oxykarbonsäuren sei hier die Ellagsäure [5]) erwähnt,

[1]) D. R.-P. 139553 vom 15. Dezember 1901; 133950 vom 3. Februar 1900, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning. — [2]) D. R.-P. 130680 vom 22. Januar 1901; 130681 vom 7. Mai 1901; 130301 vom 22. Januar 1901; 130302 vom 28. Juni 1901, Baseler Chemische Fabrik; 135836 vom 24. Januar 1902, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning. — [3]) D. R.-P. 139218 vom 1. Juli 1902, Baseler Chemische Fabrik. — [4]) D. R.-P. 138188 v. 20. Nov. 1900; 129165 v. 24. November 1900. — [5]) D. R.-P. 123128 v. 4. Nov. 1900;

deren Vorkommen in verschiedenen Gerbstoffmaterialien neuerdings größere Beachtung geschenkt wurde. Sie ist in diesen (Dividivi, Algarobilla u. s. w.) teils in amorpher wasserlöslicher Form enthalten und kann durch längeres Kochen der Extrakte in kristallinischem, schwer löslichem Zustande abgeschieden werden, teils wasserunlöslich in Verbindung mit anderen Substanzen in den Extraktionsrückständen, aus denen sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure isoliert, durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Salmiak als unlösliches Ammoniumsalz ausgefällt wird.

Die Umwandlung von Tannin in Gallussäure durch Reinkulturen eines Schimmelpilzes (Aspergillus gallomyces) beschreibt A. Calmette[1]).

Eine Vereinfachung des Verfahrens zur Darstellung von Salicylsäure bezweckt ein Patent der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering[2]).

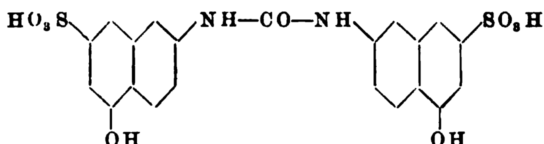
Verwendet man synthetisches Phenol aus Benzolsulfosäure, so läßt sich die Isolierung desselben bezw. des trockenen Phenolnatriums dadurch umgehen, daß man die gepulverte Natronschmelze der Benzolsulfosäure mitsamt dem Natriumsulfit mit Kohlensäure behandelt.

o-Chlorsalicylsäure läßt sich technich durch Chlorieren von Salicylsäure in Nitrobenzollösung darstellen; durch Nitrieren und Reduktion erhält man aus ihr eine einheitliche o-Amido-p-chlorsalicylsäure[3]), die zur Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe bestimmt ist.

Die neuerdings patentierten Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin bezw. Phenylglycin-o-karbonsäure sind bei dem Abschnitt Indigo besprochen.

Das technisch einst so fruchtbare Gebiet der Naphtalinderivate gibt von Jahr zu Jahr spärlichere Ernten. Zu erwähnen wären diesmal einige N-Acylderivate der 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure[4]), die durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, ferner Äthylendibromid, Chloracetylchlorid u. s. w. dargestellt werden und für die Gewinnung baumwollfärbender Azofarbstoffe bestimmt sind. Das wichtigste ist das Harnstoffderivat (mittels $COCl_2$):

133458, 137033 vom 11. September 1901; 137034 vom 13. November 1901, Chemische Fabrik Dr. A. Heinemann. — [1]) D. R.-P. 129164 vom 12. August 1900. — D. R.-P. 133500 vom 25. August 1900; 138563 vom 11. November 1900. — [3]) D. R.-P. 137118 vom 31. Juli 1901, Badische Anilin- u. Sodafabrik. — [4]) D. R.-P. 116200 vom 11. November 1899; 116201, 122286 vom 6. Dezember 1899; 123693 vom 17. Juni 1900; 123886 vom 22. Juni 1900; 129417 vom 12. August 1900; 129418 vom 23. November 1900; 126443 vom 12. August 1900; 129478 vom 10. Juli 1900; 131537 vom 12. August 1900, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.

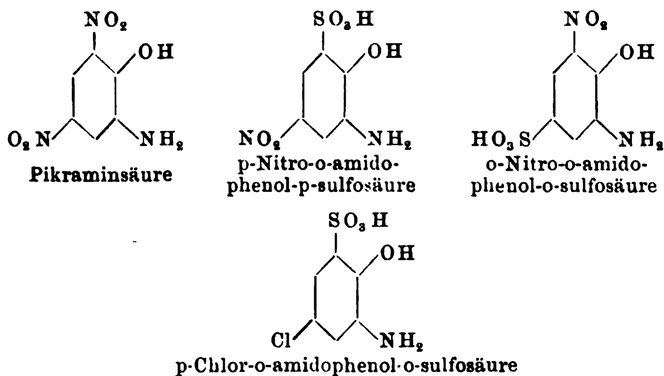


Aus dem entsprechenden Thioharnstoff werden durch Einwirkung von Aminen Guanidinderivate erhalten, die Hydrazinverbindung der 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure läßt sich ferner in Naphtylpyrazolonderivate überführen, doch sind alle diese und ähnliche Produkte im Vergleich zu obigem Harnstoffderivat von untergeordnetem praktischen Interesse.

Azofarbstoffe.

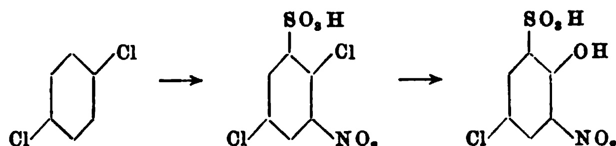
Unter den zum Färben von Wolle bestimmten **Azo-** bezw. **Diazofarbstoffen** sind in erster Linie eine Reihe von Verbindungen hervorzuheben, welche in gewissem Sinne als Beizenfarbstoffe zu betrachten sind. Die Darstellung dieser Farbstoffe basiert auf der zuerst von H. Erdmann gemachten Beobachtung, daß die Azoderivate der o-Amidophenole, die wegen ihrer typischen Säureunechtheit als solche technisch wertlos sind, echte Färbungen geben, wenn man sie nachträglich chromiert (mit Chromaten und Säure oder Fluorchrom) oder kupfert, womit stets eine starke Zunahme der Intensität und eine Verschiebung der Nuance verbunden ist.

Als Ausgangsmaterialien für diese Farbstoffe haben sich namentlich die Nitro- und Chlor-o-amidophenole bezw. deren Sulfosäuren als brauchbar erwiesen, von denen naturgemäß die am leichtesten zugänglichen vorzugsweise Verwendung finden. Hierher gehören:

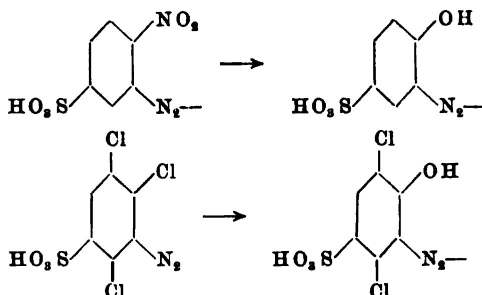


die durch partielle Reduktion der entsprechenden (Di)Nitrophenolderivate mit Schwefelalkalien leicht zugänglich sind. Für die Ge-

winnung der nitrierten Phenole ist außer der direkten Nitrierung auch noch ein anderes Verfahren zulässig, das auf der leichten Ersetzbarkeit des Chlors in o- bezw. p-nitrierten Chlor- und Dichlorbenzolderivaten durch die Hydroxylgruppe basiert ist:



Endlich ist hier noch eine interessante Reaktion zu erwähnen, die sich der obigen im gewissen Sinne an die Seite stellen läßt. Führt man o-Nitranilin-p-sulfosäure in normaler Weise in die Diazoverbindung über und behandelt dieselbe mit Acetaten, so wird schon in kalter verdünnter Lösung die Nitrogruppe durch Hydroxyl ausgetauscht. Offenbar wirkt hier die Nachbarschaft der stark ungesättigten Diazogruppe ähnlich (nur stärker) lockernd auf o-ständige Substituenten, wie die Nitrogruppe auf o-Cl. Die Reaktion, für welche übrigens einige Beispiele in der Literatur vorlagen, ist allgemein anwendbar; aus diazotierter Trichloranilinsulfosäure resultiert bei analoger Behandlung die Diazoverbindung der Dichlor-o-amidophenolsulfosäure [1]):

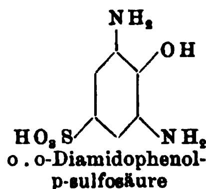


so daß der Kreis der Ausgangsprodukte für derartige Azofarbstoffe durch eine Anzahl billiger und leicht zugänglicher Verbindungen erheblich erweitert werden kann.

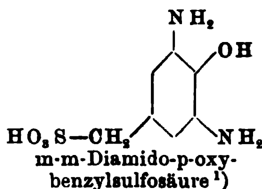
Neben den obigen substituierten o-Amidophenolen kommen neuerdings aber für die Darstellung analoger primärer nachchromierbarer Diazofarbstoffe auch eine Reihe von Di-o.o-amidophenolen in Betracht, für deren Gewinnung gleichfalls die oben skizzierten Reaktionen nutzbar gemacht werden können. Zu nennen sind hier namentlich:

---

[1]) D. R.-P. 138268, 139327 vom 18. Mai und 21. Juli 1901, Badische Anilin- und Sodafabrik.



o. o-Diamidophenol-p-sulfosäure



m-m-Diamido-p-oxy-benzylsulfosäure[1])

doch scheinen auch o-p-Diamidophenolderivate ähnliche Resultate zu liefern.

Die Azoderivate dieser o-Amido- und o-o-Diamidophenole sind in einer großen Anzahl deutscher Patente beschrieben.

In denen der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) werden dieselben zumeist als Anfangskomponenten zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen verwendet, die an sich schon dunkelviolettblau oder braunviolett gefärbt, beim Nachchromieren auf der Faser intensive, echte schwarze Töne liefern.

Jedoch wird derselbe Effekt auch bei verschiedenen einfacheren Monoazoderivaten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) erreicht und namentlich scheinen sich für diesen Zweck die primären Disazoderivate der Diamidophenole zu eignen, z. B. die Kombination o.o-Diamidophenol-p-sulfosäure + 2 Mol. β-Naphtol, die auf Wolle in saurem Bade ein Rotbraun färbt das beim Nachchromieren in ein intensives Blauschwarz übergeht[4]).

Während die Kombinationen mit Naphtolen bezw. deren Sulfosäuren, Dioxy- und Amidooxynaphtalinsulfosäuren durchgängig blau-, violett- oder grünschwarze Töne liefern, werden mit m-Diaminen braune Farbstoffe erhalten, die gleichfalls beim Nachchromieren sehr echte schwarz- bis violettbraune Färbungen geben[5]). Durch Vereinigung der o-Amidophenole mit Phenylpyrazolonderivaten entstehen orangegelbe bis rote Beizenfarbstoffe[6]).

Von den im Handel befindlichen Farbstoffen dürften hierher gehören: Säurealizarinschwarz der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Chrompalatinschwarz der Badischen Anilin-

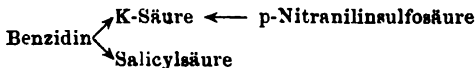
[1]) Franz. Pat. 312899 vom 22. Juli 1901. — [2]) D. R.-P. 121427 vom 13. März 1898 und Zusätze 123610 v. 1. Juni 1898; 123611 v. 7. Juli 1898; 125491 vom 21. Dezember 1898; ferner Nr. 120980 vom 20. August 1898; 122894 vom 28. Dezember 1898; 118266 vom 15. August 1899; 124790 vom 28. August 1898; 131288 vom 10. September 1898. — [3]) Franz. Pat. 300011 vom 4. Mai 1900; D. R.-P. 138043 vom 21. Mai 1901; 139213 vom 28. Febr. 1901. — [4]) Franz. Pat. 304694 vom 30. Oktober 1900, Farbwerke Höchst; 308000 vom 9. Februar 1901, Badische Anilin- u. Sodafabrik. — [5]) D. R.-P. 124791; 127419 vom 29. November 1898, Farbwerke Höchst; 135016 vom 7. August 1901; vgl. auch Jahrb. X, 1900, S. 418. — [6]) D. R.-P. 134162 v. 8. Juni 1900; 134163 vom 26. Februar 1901, Farbwerke Höchst.

und Sodafabrik, verschiedene Metachromfarben der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation u. a. m..

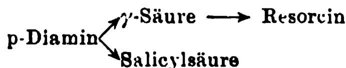
Auf dem Gebiete der Baumwollazofarbstoffe liefern die Dis- und Polyazoderivate des Benzidins und analoger dinuklealer p-Diamine nach wie vor die technisch brauchbarsten Repräsentanten. Allerdings dürfte die Zahl der einfacheren Disazoderivate sich kaum noch erheblich vergrößern lassen, nachdem eine fast 20jährige Bearbeitung dieses Gebietes die Variationsmöglichkeiten ziemlich erschöpft hat und die Auswahl unter den technisch zulässigen Komponenten kaum noch größer werden kann. Es ist daher, auch schon aus pekuniären Gründen kaum anzunehmen, daß Farbstoffe, wie Kongorot, Benzopurpurin, Chrysamin u. s. w., noch durch bessere bezw. billigere derselben Kategorie werden ersetzt werden. Für die Darstellung von dunkeln (blauen, braunen, schwarzen) Polyazofarbstoffen ist die Sachlage eine viel günstigere. Durch die Verwendung von Komponenten, die sich nach der Vereinigung mit Benzidin u. s. w. sowohl nochmals diazotieren wie mit weiteren Diazoverbindungen kuppeln lassen (m-Diamine, Chrysoidine, Resorcin, Amidonaphtol-, Dioxy- und Diamidonaphtalinsulfosäuren), steigt die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten ganz außerordentlich, und bei der Leichtigkeit der Darstellung der einzelnen Farbstoffe dürfte diese Gruppe noch für längere Zeit ein beliebtes Arbeitsgebiet bleiben.

Von neu patentierten Benzidinpolyazofarbstoffen wären namentlich folgende zu nennen:

Blaugrüne Farbstoffe[1]), welche dem Diamingrün analog aufgebaut sind, entstehen, wenn man die alkalische Kombination von 1.8-Amidonaphtoldisulfosäure K oder H + diazotierter Nitranilinsulfosäure zu gleichen Molekülen mit tetrazotiertem Benzidin in essigsaurer Lösung vereinigt und die zweite Diazogruppe dann mit Salicylsäure kuppelt. Die Farbstoffe zeigen demnach den Typus



Derselben Firma wurden braune Baumwollazofarbstoffe von folgendem Typus patentiert[2]):

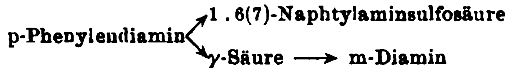


Einen blauen Farbstoff[3]), dessen Baumwollfärbungen sich durch Klarheit der Nuance, Lichtechtheit und Säurekochechtheit

[1]) D. R.-P. 133714 vom 8. Dezember 1899, Kalle u. Co. — [2]) D. R.-P. 134574 vom 9. Oktober 1901. — [3]) D. R.-P. 134029 vom 23. November 1900.

auszeichnen sollen, erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik aus Dianisidin, 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure und Phenyl-2-amido-5-naphtol-7-sulfosäure (Phenyl-J-Säure).

Farbstoffe[1]), welche Baumwolle direkt tiefschwarz färben, stellten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning aus p-Phenylendiamin nach folgendem Schema dar:



Neben derartigen primären Dis- und Polyazoderivaten meist dinuklearer p-Diamine kommen neuerdings aber auch sekundäre Dis- und Trisazofarbstoffe in Betracht, die aus p-Diaminen der Benzol- und Naphtalinreihe in der Weise erhalten werden können, daß man nur eine Amidogruppe diazotiert und kuppelt. Man erreicht dies in bekannter Weise, indem man von einem Monoacetyl-p-diamin oder von der entsprechenden p-Nitroamidoverbindung ausgeht und nach der Kombination die Acetylgruppe abspaltet bezw. die Nitrogruppe alkalisch zu NH_2 reduziert. Von diesen Farbstoffen, die mithin nach dem Schema



zusammengesetzt sind, besitzen jedoch durchaus nicht alle die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben. Dieselbe scheint ausgesprochen nur hervorzutreten, wenn als mittlere (zweite) Komponente 1.6(7)α-Naphtylaminsulfosäure (Cleve-Säure) gewählt wird, die mithin für das Zustandekommen der Färbung von wesentlicher Bedeutung ist. Die ersten Baumwollfarbstoffe dieses Typus werden von L. Cassella u. Co. als Diaminogenfarbstoffe in den Handel gebracht und enthielten als p-Diamin an erster Stelle 1.4-Naphtylendiamin-6(7)-sulfosäure. Mit dem allmählichen Bekanntwerden der Zusammensetzung der Diaminogenfarbstoffe wurde diese Säure auch von anderer Seite auf Azofarbstoffe verarbeitet. Gemeinsam und charakteristisch für diese Gruppe scheint ihre blaue Nuance und die Eigenschaft zu sein, beim Diazotieren und Entwickeln auf der Faser mit β-Naphtol wieder blaue Töne von großer Wasch- und Lichtechtheit zu liefern.

Von neuen Diaminen, die für derartige Farbstoffe vorgeschlagen werden, sei hier namentlich das Methoxychlorphenylendiamin[2]) genannt.

Die folgenden Patente enthalten die Darstellung einer Klasse von Azofarbstoffen, die bisher etwas stiefmütterlich behandelt wurden. Wenn auch die Hauptmenge der künstlichen Farbstoffe

[1]) D. R.-P. 131986 vom 20. April 1898; 131087 vom 7. Juli 1900. — [2]) D. R.-P. 126172, 126676, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

von der Textilindustrie konsumiert wird, kommen nicht unbeträchtliche Quantitäten auch als Körperfarben für die Herstellung von Lacken für lithographische Zwecke, Anstrichfarben, Herstellung von Tapeten und Buntpapier u. s. w. zur Verwendung. Hierfür wird in erster Linie Wasserunlöslichkeit verlangt, die bei den bisher vorzugsweise gebrauchten Ponceaus durch Umwandlung derselben in ihre meist sehr schwerlöslichen Barytsalze erreicht wurde. Die billigeren, aber leichter löslichen Kalksalze entsprechen nicht diesen Anforderungen.

In einer Reihe von Patenten haben nun die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) Farbstoffe beschrieben, die speziell für obige Zwecke geeignet sind. Hierher gehören die Kombinationen von β-Naphtol mit diazotierter β-Naphtylamin-1-, -5-, -6-, -7- oder -8-monosulfosäure, mit 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfosäure, mit 4-Chloranilin-5- oder -6-sulfosäure, mit β-Amidonaphtyl-1-methansulfosäure, $C_{10}H_6NH_2.CH_2.SO_3H$ (die sich durch Amidieren der entsprechenden aus β-Naphtol Formaldehyd und Sulfit erhältlichen β-Oxynaphtylaminmethansulfosäure[3]) darstellen läßt), ferner mit diazotierter p-Nitranilin-o- oder o-Nitranilin-p-sulfosäure und β-Naphtol. Zu den Farbstoffen dieser Provenienz gehört das Litholrot der Badischen Anilin- u. Sodafabrik.

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Für eine Reihe von Farbstoffsynthesen bildet bekanntlich das reaktionsfähige Tetramethyl(äthyl)diamidobenzhydrol ein wichtiges Ausgangsmaterial. Bisher wurde dasselbe ausschließlich durch Reduktion des aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd erhältlichen Tetramethyldiamidobenzophenons dargestellt, während die Oxydation der sehr viel leichter zugänglichen Diphenylmethanderivate zu Hydrolen nur bei einigen Sulfosäuren ausführbar war. Nach den Angaben von F. Escherich und M. Moest[4]) soll sich nun auch Tetramethyldiamidodiphenylmethan (aus Formaldehyd und Dimethylanilin) mittels des elektrischen Stromes glatt zu Hydrol oxydieren lassen, doch scheint die Ausbeute leider nicht den technischen Anforderungen zu genügen, da das Patent bereits erloschen ist.

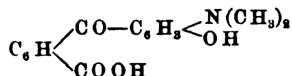
Neue basische Triphenylmethanfarbstoffe sind in einer Reihe von Patenten der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. be-

[1]) D. R.-P. 112833 v. 17. Dezember 1899; 120322 v. 16. Januar 1900; 132968 vom 10. September 1901; 135842, 135843 vom 10. November 1901; 134345 vom 12. November 1901. — [2]) D. R.-P. 128456 vom 5. Mai 1901; 129539 vom 7. August 1901. — [3]) D. R.-P. 117471 vom 14. November 1899; 132431 v. 15. September 1901. — [4]) D. R.-P. 133896 v. 17. Februar 1901.

schrieben[1]). Wie schon von E. Fischer (Ann. 242, 272) festgestellt wurde, lassen sich Aldehyde wie mit aromatischen Basen auch mit 2 Mol. α-Methylindol (Methylketol) kondensieren. In analoger Weise vereinigen sich auch Tetraalkyldiamidobenzhydrole, Hydroauramine, Thioketone u. s. w. mit α-Methylindol, ferner mit α-Phenylindol und verschiedenen anderen Indolderivaten zu Triphenylmethanabkömmlingen, die durch Oxydationsmittel in rotviolette Farbstoffe übergehen. Obwohl dieselben durch eine große Reinheit der Nuance ausgezeichnet sind, dürfte der Herstellungspreis für eine praktische Verwendung zu hoch kommen.

Durch Einwirkung von Halogenalkylen bei Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels in einem indifferenten Lösungsmittel erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) aus Auraminbasen die entsprechend N-alkylierten Derivate, deren gelbe Ausfärbungen soda- und seifechter zu sein scheinen als die des Auramins.

Auf dem Gebiete der Phtaleïnfarbstoffe sind technische Neuerungen kaum zu verzeichnen. Hier wie bei den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen ist eine gewisse Erschöpfung nach der intensiven Durcharbeitung des letzten Jahrzehnts unzweifelhaft zu erkennen. Die letzte folgenreiche Beobachtung war hier die Konstatierung der Tatsache, daß sich Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Alkyl-m-amidophenol zunächst zu Alkylamido-o-oxybenzoylbenzoësäure



vereinigen läßt, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung unsymmetrischer Rhodamine und Rhodole benutzt werden kann. So entstehen daraus durch Kondensation mit Pyrogallol, Gallussäure, Resorcylsäure und anderen beizenfärbenden Komponenten Phtaleïne[3]) (L. Cassella u. Co.), die chromierte Wolle fuchsinrot bis violett färben, mit den Säurederivaten des m-Amidophenols, Acet-m-amidophenols werden nach dem Verseifen unsymmetrische Dialkylrhodamine[4]) erhalten (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) welche sich mit den freien Amidophenolen häufig nicht glatt darstellen lassen; mit m-Dioxybenzol entstehen Rhodole, die sich am Phenolhydroxyl alkylieren lassen, mit β-Naphtol-Dioxynaphtalinen (Chromotropsäure) sog. Rhodine[5]). Sämtliche Farb-

---

[1]) D. R.-P. 121837 v. 21. Juli 1900; 127245 v. 12. Februar 1901; 128660 vom 14. März 1901; 128904 vom 17. März 1901. — [2]) D. R.-P. 136616 vom 27. November 1901. — [3]) D. R.-P. 122352 vom 26. Juli 1900; 123077 vom 16. November 1900. — [4]) D. R.-P. 128574 vom 31. März 1901. — [5]) D. R.-P. 115991 vom 20. August 1899; 116057 vom 28. Mai 1899; 119061 vom 20. August 1899.

stoffe dieser Gruppe lassen sich esterifizieren und liefern dann basischere Produkte von blauerer Nuance, von denen aber das schon länger bekannte, durch Esterifizieren von symmetrischem Diäthylrhodamin dargestellte Rhodamin 6 G bisher das wichtigste geblieben ist.

Als Esterifizierungsmittel für die Karboxylgruppe lassen sich Dimethylsulfat oder die Alkylester aromatischer Sulfosäuren, von denen namentlich p-Toluolsulfosäureester aus der Saccharinfabrikation zugänglich ist, verwenden [1]) (Farbwerke Höchst).

Von substituierten Phtalsäuren war bisher vorzugsweise nur die (Di-) und Tetrachlorphtalsäure in Verwendung, bei welchen der Eintritt der Chloratome bei Eosinfarbstoffen eine Verschiebung der Nuance nach Blau hervorbrachte. Einen ähnlichen Effekt hat nach Kalle u. Co. auch die Nitrogruppe; β-Nitroeosin [2]) aus β-Nitrophtalsäure zeigt eine so blaustichige Nuance, wie sie bisher nur durch Jodierung des Moleküls (Tetrajodfluoresceïn) erzielt werden konnte.

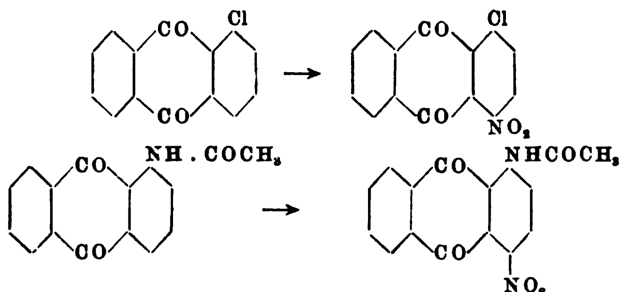
Anthrachinonfarbstoffe.

In der Gruppe der **Anthracenfarbstoffe** wurde bis vor wenigen Jahren technisch fast ausschließlich auf die Darstellung hydroxylierter Anthrachinone, d. h. auf typische Beizenfarbstoffe hingearbeitet. In den letzten Jahren hat diese Arbeitsrichtung allmählich eine völlige Veränderung erfahren, die auch aus den Patenten des verflossenen Jahres deutlich ersichtlich ist. Die Muttersubstanz aller hierher gehörigen Farbstoffe, das Anthrachinon, wird nicht nur durch Hydroxylgruppen, sondern, wie zu erwarten, auch durch Ammoniakreste und substituierte (Alkyl- oder Alphyl-) Amidogruppen in Farbstoffe übergeführt, und namentlich die letzteren Derivate sind Gegenstand sehr eingehender Bearbeitung geworden. Als technisch wertvoll haben sich dabei besonders die Sulfosäuren phenylierter Amidoanthrachinone erwiesen, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade in außerordentlich lichtechten Tönen anfärben. Daneben sind aber auch verschiedene Amidooxysulfosäuren, so namentlich die Mono- und Disulfosäure des Diamidoanthrarufins, das schon erwähnte Alizarinsaphirol [3]), sehr brauchbar als saure Wollfarbstoffe, welche, abgesehen von ihrer Lichtechtheit, namentlich durch ein vortreffliches Egalisierungsvermögen ausgezeichnet sind.

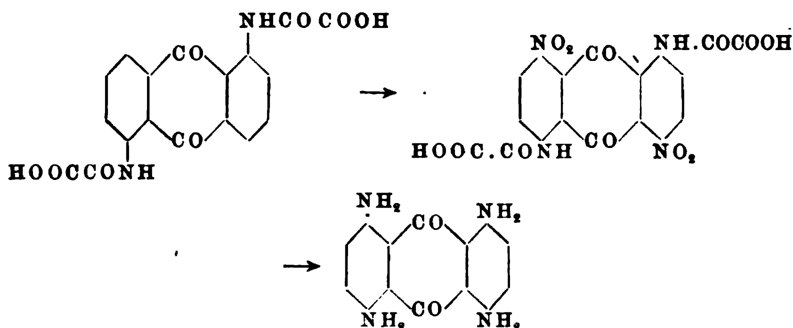
Für die Darstellung dieser stickstoffhaltigen Anthrachinonfarbstoffe liegen bereits eine ganze Anzahl von Methoden vor, die

[1]) D. R.-P. 121200 v. 28. Mai 1899; 121201 v. 20. Mai 1899; 133474 v. 4. Januar 1901. — [2]) D. R.-P. 139428 vom 14. Juli 1901. — [3]) Vgl. Jahrb. 8, 492 (1898).

zum Teil speziell für die Anthrachinonreihe charakteristisch sind und hier kurz skizziert seien. Das bei aromatischen Verbindungen am häufigsten angewandte Verfahren zur Einführung von Amidogruppen, Nitrierung und Reduktion der Nitroderivate, wird hier verhältnismäßig selten benutzt. Wie es scheint, tritt die Nitrogruppe stets in die α-Stellung des Anthrachinons. So wurden neu dargestellt: (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.):



p-Nitrochlor-[1]) bezw. -Amidoanthrachinon[2]) durch Nitrieren (stets mit Salpeterschwefelsäure) von α-Chlor- bezw. Acetamidoanthrachinon. Durch Reduktion des letzteren wurde 1,4-Diamidoanthrachinon[3]) erhalten. Das Oxalsäurederivat des 1,5-Diamidoanthrachinons liefert beim Nitrieren (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning) ein 4,8-Dinitroderivat[4]):

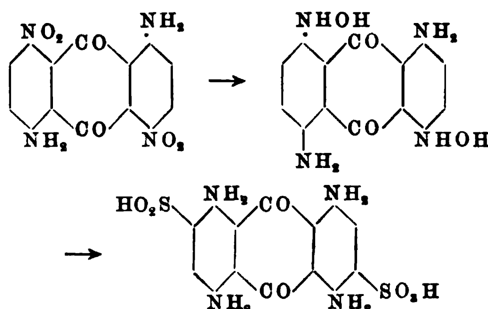


Durch Reduktion und Verseifung entsteht daraus blaues Tetraamidoanthrachinon, dessen durch Sulfierung darstellbare Sulfosäuren Wolle grünstichig blau färben. Dieselben können auch durch Reduktion des Dinitrodiamidoanthrachinons mit Sulfiten[5])

[1]) D. R.-P. 137782 vom 18. April 1901. — [2]) D. R.-P. 125391 vom 5. Juli 1900. — [3]) D. R.-P. 135561 vom 5. Juli 1900. — [4]) D. R.-P. 127341 vom 22. Februar 1901. — [5]) D. R.-P. 126804 v. 14. März 1901.

erhalten werden. Analog verläuft vermutlich die Nitrierung von Alphylamidoanthrachinonsulfosäuren [1]).

Bei energischer Reduktion liefern sämtliche Nitroderivate in normaler Weise die entsprechenden Amidoderivate; bei gemäßigterer entstehen dagegen Hydroxylaminderivate, die in der Anthrachinonreihe wesentlich beständiger sind als die meisten bisher bekannten aromatischen Vertreter dieser Körperklasse und nach vorheriger Isolierung in verschiedener Weise weiter verarbeitet werden können. Durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure gehen sie in p-Amidooxyverbindungen über; durch Einwirkung von Sulfiten entstehen dagegen Amidosulfosäuren, z. B. [2]):

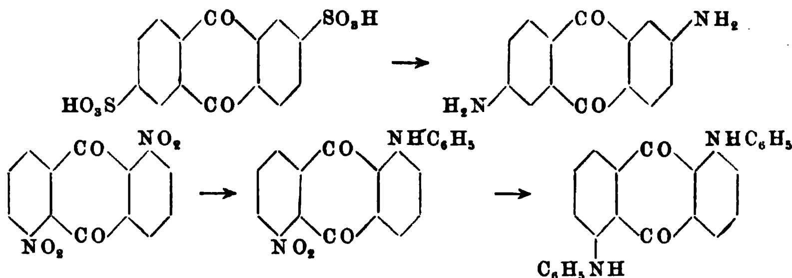


Für die Einführung von Amido- und Alphylamidogruppen wird jedoch mit Vorliebe eine ganz andere Reaktion benutzt. Es hat sich herausgestellt, daß die Substituenten des Anthrachinons auffallend leicht durch andere Radikale ersetzt werden. Die Chlor- und Bromderivate zeigen eine Beweglichkeit, wie sie in der Benzolreihe nur durch die Anwesenheit von o- und p-Nitrogruppen herbeigeführt wird, und können außerordentlich leicht gegen Ammoniakreste ausgetauscht werden; aber auch Nitrogruppen lassen sich leicht durch Alphylaminreste ersetzen, desgleichen Hydroxylgruppen und auch Sulfosäuren der Anthrachinonreihe können durch Erhitzen mit Ammoniak in Amidoderivate übergeführt werden. Diese Reaktionsfähigkeit substituierter Anthrachinone, die offenbar auf den lockernden Einfluß der beiden CO-Gruppen zurückzuführen ist, war in vereinzelten Fällen schon seit längerer Zeit bekannt, ist aber systematisch zur Darstellung von Amido-, Alphyl- und Alkylamidoderivaten erst neuerdings benutzt worden. So konnte durch Erhitzen der 2,6-Anthrachinondisulfosäure mit Ammoniak auf 190° zunächst eine orangegelb färbende

---

[1]) D. R.-P. 121155 vom 19. Juli 1900; Badische Anilin- u. Sodafabrik. — [2]) D. R.-P. 135409 vom 31. Oktober 1901; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

β-Amidoanthrachinonsulfosäure, weiterhin rotbraunes Diamidoanthrachinon [1]) erhalten werden. 1,5-Dinitroanthrachinon liefert beim Erhitzen mit Anilin zuerst Nitrophenylamido-, dann 1,5-Diphenyldiamidoanthrachinon [2]):



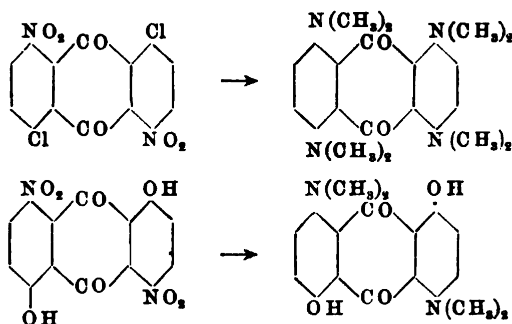
Besonders leicht reagieren die Halogenderivate, ein Verhalten, das Veranlassung zur Darstellung einer größeren Anzahl neuer chlorierter oder bromierter Anthrachinonderivate wurde. Hervorzuheben wäre hier die Darstellung von α-Chlor- bezw. 1,5-(1,8-)Dichloranthrachinon [3]) aus α-Amido- bezw. 1,5-(1,8-)Diamidoanthrachinon (nach Sandmeyer mittels der Diazoverbindung). Tetrabrom-1,5-diamidoanthrachinon wurde von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik durch Bromieren von Diamidoanthrachinon in Eisessig erhalten [4]), andere Bromderivate wurden von derselben Firma, sowie von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. aus anderen Amido- und Alphylidoanthrachinonen und deren Sulfosäuren dargestellt und in zahlreichen Patenten [5]) beschrieben, auf die einzeln einzugehen hier zu weit führen würde. Auch halogensubstituierte Oxyanthrachinone, wie Di-p-chloranthrarufin, -chrysazin und -erythrooxyanthrachinon [6]) sind neuerdings dargestellt und auf ihre Reaktionsfähigkeit untersucht.

Die Umsetzungen dieser Halogenderivate mit aromatischen und fetten Basen verlaufen durchaus normal. So erhielten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. durch Einwirkung von p-Toluidin auf 1,4-Dichloranthrachinon Di-p-toluidoanthrachinon [Chinizaringrün [7])]; analoge Darstellungen komplizierterer Alphylidoanthrachinonderivate liegen seitens der Badischen Anilin- u. Sodafabrik und der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.

[1]) D. R.-P. 135634 v. 8. Oktober 1901; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. — [2]) D. R.-P. 126542. — [3]) D. R.-P. 131538 v. 18. August 1900, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. — [4]) D. R.-P. 125094 v. 3. Januar 1899; 137783 v. 16. Oktober 1898. — [5]) D. R.-P. 127814 vom 15. Nov. 1900, 128845 v. 17. Juli 1900, 126393 v. 8. Oktober 1899 u. a. m. — [6]) D. R.-P. 127699 v. 26. Januar 1901; 131403 v. 6. März 1901. — [7]) Vgl. Jahrb. 7, 458 (1897); 8, 472 (1898); 9, 436 (1899); Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.

noch in zahlreichen neueren Patenten[1]) vor, auf die zum Teil schon früher hingewiesen werden konnte. Natürlich können derartige Verbindungen auch aus Nitrochlor-, Chloroxy- oder Amidonitroderivaten erhalten werden.

Hingewiesen sei hier noch auf eine Reihe von Alkylamidoderivaten[2]) der Anthrachinonreihe, die durch Einwirkung von aliphatischen Aminen auf Nitro- oder Chloranthrachinone erhalten, und von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. sehr eingehend beschrieben wurden. So bildet sich α-Dimethylamidoanthrachinon beim Kochen von α-Nitroanthrachinon oder α-Chloranthrachinon mit alkoholischer Dimethylaminlösung, 1,4,5,8-Oktomethyltetraamidoanthrachinon aus 1,5-Dichlor-4,8-dinitroanthrachinon, Tetramethyldiamidoanthrarufin aus Dinitroanthrarufin u. s. w.



Vor den entsprechenden nicht methylierten Amidoanthrachinonen sind die Verbindungen durch größere Basizität ausgezeichnet. Während jene mit Wasser dissoziierende Salze bilden, lösen sich die tertiären Basen in verdünnter Salzsäure farblos, in Eisessig dagegen meist rot bis blauviolett, während sie in fester Form dunkelbraunrote bis grünblaue Kristalle bilden.

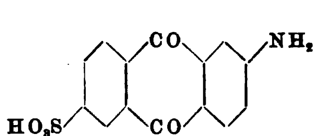
Im Gegensatz zu den Alkyl- zeigen die Alphyl- (Phenyl-, Tolyl-)amidoanthrachinone kaum noch basische Eigenschaften und sind durchgängig sehr schwer löslich. Zum Zweck ihrer färberischen Verwertung müssen sie daher in Sulfosäuren durch Sulfurieren übergeführt werden, die man jedoch auch aus den Chlor- u. s. w.

---

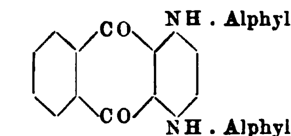
[1]) D. R.-P. 126392 v. 23. September 1899; 126803 v. 9. September 1900; 127458 v. 3. Juli 1900; 127459 v. 16. November 1900; 131724 v. 1. Mai 1900; 127532 v. 22. März 1900; 127439 v. 28. März 1900; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.; D. R.-P. 136097 v. 8. Juli 1900; 128753 v. 7. Dezember 1900; 131528 v. 27. Februar 1901; 131405 v. 18. April 1901; Badische Anilin- und Sodafabrik. — [2]) D. R.-P. 136777 v. 22. August 1900; 136778 v. 30. September 1900.

substituierten Anthrachinonderivaten durch Einwirkung von Sulfanilsäure u. s. w. erhalten kann [1]).

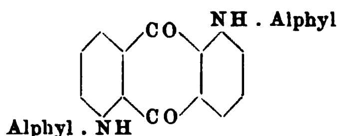
Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Nuance dieser Amidoanthrachinonfarbstoffe lassen sich vorläufig kaum aufstellen; doch scheint es, daß 1,4- und 1,4,5,8-Derivate meist eine grüne bis blaue, 1,5-Derivate dagegen eine rote bis violette Färbung zeigen, die jedoch durch gleichzeitig etwa vorhandene Substituenten (OH) stark modifiziert werden kann.



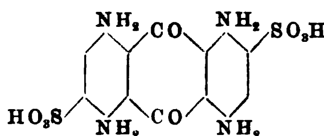
Orange



Grün, Base des Chinizaringrün



Violett, Base des Anthrachinonvioletts



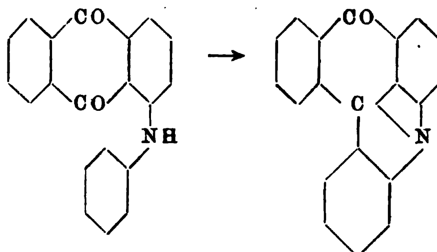
Blaugrün

Farbstoffe dieser Provenienz sind bereits in ziemlicher Anzahl im Handel, doch läßt sich vielfach eine einheitliche Formel nicht aufstellen. Hierher gehören Alizarinviridin, Alizarinirisol, Alizarinreinblau, Alizarincölestol (Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer u. Co.), Anthrachinonviolett, Anthrachinonblau SR (Badische Anilin- u. Sodafabrik) und andere. Basische Handelsfarbstoffe, die bei grüner oder blauer Nuance wegen ihrer vorauszusehenden Lichtechtheit von großem färberischen Interesse wären, fehlen vorläufig. Außer den obigen Amido- bezw. Alphylamidoanthrachinonderivaten sind neuerdings jedoch auch noch andere komplizierte Abkömmlinge des chromophoren Anthrachinons zu färberischen Zwecken dargestellt.

Wie die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. fanden [1]), lassen sich eine große Zahl von α-Alphylidoanthrachinonen durch wasserentziehende Mittel ($ZnCl_2$, H_2SO_4 von 60 bis 80 Proz. u. s. w.) in gelbe bis orangegelbe Verbindungen überführen, die vermutlich als Akridinderivate [2]) aufzufassen sind:

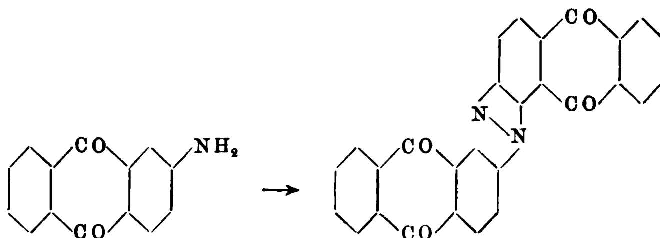
---

[1]) D. R.-P. 137566 v. 22. Dezember 1900; Badische Anilin- und Sodafabrik. — [2]) D. R.-P. 126444 v. 10. Juni 1900. — [3]) Vgl. Teer- u. Farbenchemie I, S. 325.



Technisch wichtiger sind Farbstoffe, die nach einer Beobachtung von R. Bohn[1]) (Badische Anilin- u. Sodafabrik) durch Verschmelzen von β-Amidoanthrachinon mit Ätzalkali auf etwa 250° erhalten werden.

Hierbei entstehen zwei einander sehr ähnliche Produkte (je nach den Versuchsbedingungen in stark wechselnden Mengenverhältnissen), die durch die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze ihrer Hydroderivate getrennt werden können. Die Farbstoffe selbst bilden unlösliche indigoähnliche, kupferglänzende, blaue Nädelchen, die sich in alkalischen Reduktionsmitteln (Hydrosulfit, Zinnoxydulnatron) zu blauen Hydroderivaten lösen und aus dieser Lösung Baumwolle direkt (küpenartig) blau färben. Die Färbungen sind von außerordentlicher Wasch- und Lichtechtheit und von sehr reiner klarer Nuance. Die Farbstoffe bezw. die Hydroderivate kommen als Indanthren in den Handel. Steigert man die Temperatur der β-Amidoanthrachinonschmelze oder läßt man auf dasselbe Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid einwirken, so entsteht ein gelber Körper, aus dessen blauer Reduktionsküpe Baumwolle echt gelb gefärbt wird[2]). Die Vorgänge dieser interessanten Reaktionen sind noch nicht aufgeklärt. Nach Ansicht des Entdeckers treten dabei 2 Mol. β-Amidoanthrachinon zu einem Phenazinderivat zusammen, etwa:



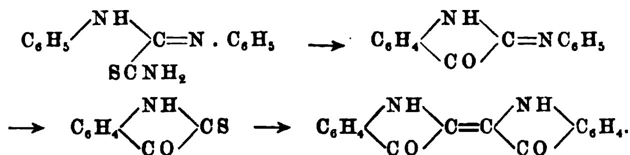
[1]) D. R.-P. 129845 vom 6. Februar 1901; 129846, 129847, 129848 vom 10. Mai 1901; 135407, 135408 v. 24. Oktober 1901. — [2]) D. R.-P. 133686 v. 6. September, 136015 v. 3. Dezember 1901, 138119 v. 6. April 1902.

Mit der Annahme einer derartigen Kondensation (wie sie analog etwa bei der Bildung eines Phenazins aus β-Naphtylamin bei hoher Temperatur beobachtet wurde) stimmt auch die Angabe überein, daß diese Farbstoffe auch bei der Oxydation von β-Amidoanthrachinon [1]) (mit CrO_3) auftreten.

Indigo.

Patente. Die Neuerungen, die auf dem Gebiet der fabrikmäßigen Darstellung des Indigblaus zu verzeichnen sind, wurden im letzten Jahr mehr durch Fragen präparativer als rein chemischer Natur hervorgerufen. Die Ära der großen Entdeckungen, der neuen technisch wichtigen Synthesen scheint vor der Hand abgeschlossen. Es handelt sich jetzt darum, die einzelnen Phasen jeder Synthese möglichst durchzuarbeiten, die Ausbeute zu erhöhen, auf möglichst billigem Wege die verschiedenen Ausgangsmaterialien und Hilfsprodukte zu beschaffen, um den mit dem natürlichen Farbstoff unter günstigen Auspizien begonnenen Konkurrenzkampf auch siegreich zu Ende zu führen.

Bei den Indigosynthesen [2]) von Sandmeyer (Geigy u. Co.), von denen technisch nur die mittels Thiokarbanilid in Betracht kommt, wurde bisher das Thioamid des Hydrocyankarbodiphenylimids durch konzentrierte Schwefelsäure zu Isatin-α-anilid kondensiert, das sich dann durch Schwefelammonium zu Indigo reduzieren läßt. Bei der Darstellung dieses Anilids scheint sich eine partielle Abspaltung von Anilin unter Bildung von Isatin, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ erfolgt, schwer vermeiden zu lassen, weshalb dem auf diese Weise dargestellten Indigoblau stets Indigorot beigemengt ist. Überdies bot die notwendige Isolierung des Anilids gewisse Unbequemlichkeiten, weil die konzentrierte schwefelsaure Lösung zunächst mit sehr viel Eis verdünnt und dann mit Soda neutralisiert werden mußte. Man kann nun diese letztere Operation vermeiden, wenn man das Isatinanilid durch Schwefelwasserstoff in das Thioisatin umwandelt, welches schon durch Einwirkung schwacher Alkalien unter Abspaltung von Schwefel in Indigo übergeht [3]):



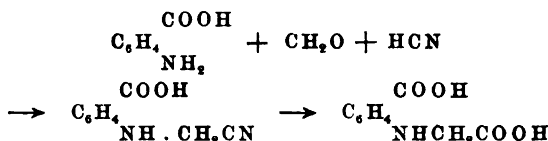
[1]) D. R.-P. 139633 v. 13. September 1901. — [2]) Vgl. Jahrb. 10, 1900, 498. — [3]) D. R.-P. 131934 v. 14. März 1901.

Ob freilich das Sandmeyersche Verfahren durch diese Modifikation den älteren gegenüber konkurrenzfähig wird, muß abgewartet werden. Vorläufig von rein theoretischem Interesse sind die Vorschläge der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]), Indol (Indolbisulfit) durch aktivierten Sauerstoff oder Carosche Säure zu Indigo zu oxydieren, da der Industrie eine billige und bequeme Methode zur Beschaffung von Indol noch nicht zur Verfügung steht[2]).

Für die technische Gewinnung von Indigo in Substanz kommt gegenwärtig fast ausschließlich die Heumannsche Synthese in Betracht, und man darf es schon jetzt als sehr unwahrscheinlich hinstellen, daß dieselbe noch durch eine andere ersetzt werden wird. Die Billigkeit der Ausgangsmaterialien dieser Synthese (Anilin bezw. Anthranilsäure) und die Einfachheit der Operationen sind kaum zu überbieten und haben einen Verkaufspreis für synthetischen Indigo ermöglicht (8 bis 9 M. pro Kilo), der wenig Spielraum für die Verwendung anderer Produkte zuläßt. Überdies sind bei beiden Modifikationen der Heumannschen Synthese technische Vervollkommnungen, Erhöhung der Ausbeute, billigere Beschaffung der Zwischenprodukte, nicht nur möglich, sondern noch mit Sicherheit zu erwarten.

Geht man nach dem Verfahren der Badischen Anilin- u. Sodafabrik von Anthranilsäure aus, deren Darstellung aus Phtalsäure kaum noch verbesserungsfähig ist, so handelt es sich zunächst darum, dieselbe in Phenylglycin-o-karbonsäure überzuführen.

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Anthranilsäure verläuft die Umsetzung nicht ganz quantitativ, glatter anscheinend bei Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure[3]) (Cyankalium):



$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + CH_2O + HCN$$
$$\longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH.CH_2CN\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NHCH_2COOH\end{matrix}$$

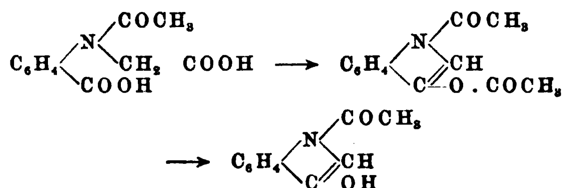
Diese Reaktion, die auch für die Darstellung von Phenylglycin aus Anilin sehr in Betracht kommt, ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten sehr eingehend studiert worden[4]); es scheint

[1]) D. R.-P. 130629, 132405 vom 17. April 1901. — [2]) Sulfosäuren im Pyrrolkern methylierter u. s. w. Indole werden von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in D. R.-P. 137117 v. 25. September 1901 beschrieben. Sie können durch Sulfurieren der betreffenden Indole erhalten werden. — [3]) Vgl. Jahrb. 11, 1901, S. 384. — [4]) D. R.-P. 136779 v. 10. Januar 1900, 132621 v. 31. Juli 1901; Badische Anilin- u. Sodafabrik D. R.-P. 138098 vom 2. August 1901, 135332 vom 6. November 1901, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

jedoch nicht, daß das Verfahren gegenüber dem früheren wesentliche Vorteile bietet.

Nicht ausgeschlossen scheint endlich eine dritte Darstellungsmethode der Phenylglycin-o-karbonsäure, die auf der Umsetzung von o-Chlor-(Brom)benzoesäure mit Glykokoll basiert ist [1]). Diese Umsetzung erfolgt nach neueren Beobachtungen (Homolka) überraschend leicht und quantitativ, schon beim Kochen der alkalischen konzentrierten Lösungen beider Komponenten, namentlich bei Gegenwart von etwas Kupfer als Katalysator. Eine technische Darstellung von o-Chlorbenzoesäure aber wäre möglich auf Grund der Arbeiten von O. Dimroth, nach denen Phtalsäure wie Benzoesäure durch Quecksilbersalze zunächst in der o-Stellung merkuriert wird, worauf sich das Quecksilber glatt durch Halogene ersetzen läßt.

Die Umwandlung von Phenylglycin-o-karbonsäure in Indoxyl (bezw. Indigo) verläuft beim Erhitzen mit Alkalien so glatt, daß erhebliche Verbesserungen hierbei kaum noch möglich sind. Alle Methoden, welche dasselbe Resultat auf Umwegen erreichen, sind daher kostspieliger und jetzt a priori ausgeschlossen. Hierher gehört das an sich sehr elegante Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. [2]), Phenylglycin-o-karbonsäure bezw. deren Ester zunächst zu acetylieren und die Acetderivate mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu kondensieren. Es bilden sich hierbei zunächst acetylierte Indoxyle, die sich auch durch Acetylieren von Indoxyl oder Indoxylkarbonsäure erhalten lassen [3]):

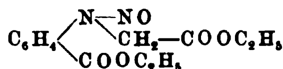


und von denen sich vielleicht das alkalilösliche Monoacetylindoxyl zur Erzeugung von Indigo auf der Faser im Kattundruck verwenden ließe.

Technisch ungenügende Resultate geben auch die Verfahren der Chemischen Fabrik von Heyden, Indigo aus Phenylglycin-o-karbonsäuremonoester durch Erhitzen mit Glycerin [4]) oder aus Nitrosophenylglycin-o-karbonsäureestern [5])

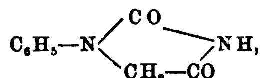
---

[1]) Jahrb. 11, 1901, 385. — [2]) D. R.-P. 132422 v. 10. März 1900, 138177 v. 22. Juni 1899. Die Darstellung von Estern und Acylderivaten der Phenylglycin-o-karbonsäure ist ferner beschrieben in D. R.-P. 138207 v. 26. Mai 1901, 134986 vom 29. Mai 1901 (Nitrosylderivate), Chemische Fabrik von Heyden, 127648 vom 10. November 1899, Badische Anilin- u. Sodafabrik. — [3]) D. R.-P. 131400 v. 7. Dezember 1900, 133146 v. 22. März 1901, D. Vorlaender und Br. Drescher. — [4]) D. R.-P. 135638 v. 1. Februar 1901. — [5]) D. R.-P. 135564 v. 29. Mai 1901, 135565 v. 12. November 1901.



zu gewinnen.

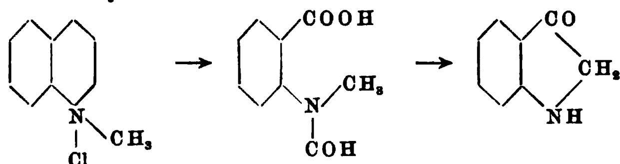
Ist somit bei der Darstellung von Indigo aus Phenylglycin-o-karbonsäure ein technischer Fortschritt nicht zu verzeichnen, so hat das ältere Heumannsche Verfahren der Überführung von Phenylglycin in Indoxyl bezw. Indigo eine so erhebliche Verbesserung erfahren, daß es schon jetzt mit der Anthranilsäuremethode erfolgreich zu konkurrieren im stande ist. Die Kondensation von Phenylglycin zu Indoxyl konnte bisher nur durch Erhitzen mit Ätzalkalien auf 300 bis 350° herbeigeführt werden, bei welcher Temperatur bereits weitgehende Zersetzungen eintreten, so daß nur eine technisch ganz ungenügende Ausbeute (von 10 bis 12 Proz. der Theorie) erzielt werden konnte. Die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler[1]) hat nun in dem Natriumamid, NH_2Na, ein Kondensationsmittel gefunden, welches für sich oder in Mischung mit Cyan- oder Ätzalkalien, bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur (etwa 250°), im selben Sinne wirkt und eine bedeutend bessere Ausbeute liefert. Wenn dieselbe auch noch ziemlich weit hinter der theoretischen sowie hinter der aus Phenylglycin-o-karbonsäure erhaltenen zurückbleibt und im großen 60 Proz. nicht überschreitet, muß man berücksichtigen, daß hier das Ausgangsprodukt (Anilin) mindestens halb so billig ist wie Anthranilsäure. Überdies ist seine Beschaffung eine sehr viel bequemere, schon weil sie nicht so eng mit irgend einem anderen Zweige der chemischen Industrie verbunden ist. Die Fabrikation der Anthranilsäure aus Phtalsäure bezw. Naphtalin setzt rationellerweise die Koexistenz einer Schwefelsäurefabrik voraus. Das Verfahren, das von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning im großen ausgeführt wird, läßt sich auf Derivate des Phenylglycins, so z. B. auf Phenylhydantoin[2]):



allgemein auf Anilinderivate, die den Komplex $C_6H_5—N—CH_2—CO—$ enthalten, ausdehnen. Es dürfte als der wichtigste Fortschritt auf dem Gebiet der technischen Indigochemie der letzten Jahre zu betrachten sein, wenn auch durchaus nicht behauptet werden kann, daß die Indigofrage hiermit ihre endgültige Lösung gefunden hat.

[1]) D. R.-P. 137955 v. 18. Januar 1901. — [2]) D. R.-P. 132477 v. 25. August 1901, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.

Überraschend, namentlich wegen des glatten Verlaufs, ist eine kürzlich von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) veröffentlichte Bildung von Indoxyl bezw. Indigo aus Methylanthranilsäure bezw. deren Acylderivaten. Formylmethylanthranilsäure läßt sich durch Oxydation von Chinolinchlormethylat mit Permanganat in wässeriger Lösung erhalten. Erhitzt man dieselbe unter Luftabschluß mit einer Bleinatriumlegierung (von etwa 20 Proz. Na) zum Schmelzen, so entsteht in sehr glatter Reaktion Indoxyl:



Von den zahlreichen auf synthetischem Wege mehr oder weniger leicht zugänglichen kernsubstituierten Derivaten des Indigo wurden bisher nur die beiden aus o-Nitrotoluylaldehyden dargestellten Homologen in bescheidenen Quantitäten fabriziert (Indigo R und B der Société chimique des usines du Rhône). Neuerdings haben einige Halogenderivate erhöhte Beachtung gewonnen. Ein violettroter p-Dichlorindigo aus p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd und Aceton wurde von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik[2]) dargestellt. Dieselbe Firma fand, daß man durch Bromieren von Indoxyl Bromderivate erhält, die sich leicht in kernbromierten Indigo überführen lassen[3]). Wahrscheinlich tritt hierbei Brom in die m-Stellung zur CO-Gruppe. Sehr viel leichter lassen sich (vermutlich identische) Produkte erhalten, wenn auf Indigo bei Ausschluß von Wasser (in Eisessig) Halogene einwirken, die in diesem Falle keine oxydierende Wirkung (wie bei Anwesenheit von Wasser zu Isatinen), sondern nur eine substituierende ausüben[4]). Die entstehenden Mono- und Dibromindigotine sind eher farbstärker als Indigo, trotz erheblicher Gewichtszunahme, und von sehr schöner feuriger Nuance. Wie aus neueren Patentanmeldungen hervorgeht, läßt sich die Bromierung noch mannigfach modifizieren.

Ein Reinigungsverfahren für synthetischen Indigo mittels Pyridin, welches kleine Mengen rotgefärbter Nebenprodukte entfernt und reinen Indigo zurückläßt, wurde den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning[5]) patentiert.

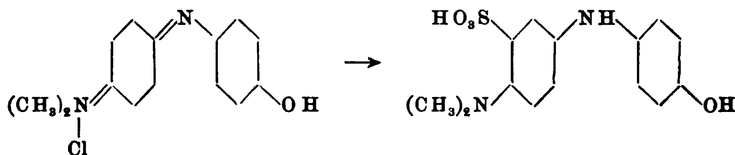
---

[1]) D. R.-P. 139393 vom 18. Dezember 1901. — [2]) D. R.-P. 128727 vom 6. August 1899. — [3]) D. R.-P. 131401 v. 25. April 1901, 132266 v. 16. Mai 1901. — [4]) D. R.-P. 128575 v. 12. Oktober 1900, 139838 v. 11. Mai 1901, Dr. Arnold Rahtjen. — [5]) D. R.-P. 134139 v. 26. September 1901.

Schwefelfarbstoffe.

Für die sogenannten Schwefel- oder Sulfinfarbstoffe beschränkt sich die vorliegende Literatur noch immer fast ausschließlich auf die deutschen und ausländischen Patente, von denen auch im verflossenen Jahr wieder eine überaus große Anzahl vorliegt. Trotzdem sind Schlüsse daraus auf die Bildungsvorgänge oder die Konstitution der einzelnen Farbstoffe kaum noch zu ziehen, und Versuche in dieser Richtung haben wenig Wert, da bei den weitaus meisten Farbstoffen jedes Kriterium der Reinheit oder Einheitlichkeit fehlt. Erst neuerdings ist es gelungen, einen blauen Schwefelfarbstoff (bezw. seine Bisulfitverbindung), der von der Firma L. Cassella u. Co. als Immedialreinblau [1]) in den Handel gebracht wird, in kristallisierter Form zu erhalten und seine empirische Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen. Derselbe bildet sich bei vorsichtiger Einwirkung von Schwefelalkalien und Schwefel (Erhitzen auf Temperaturen unter 140°) auf p-Dimethylamido-p′-oxydiphenylamin und wird aus der Rohschmelze durch verschiedene nicht ganz einfache Operationen, z. B. auf Grund der Löslichkeit seiner Leukoverbindung in verdünnten salzfreien Mineralsäuren, von anderweitigen Nebenprodukten getrennt und isoliert. Beim Stehenlassen mit Bisulfitlösung bildet sich eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S_3O_4 + NaHSO_3 + 2H_2O$ zukommt. Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß, wie es auch diese Formel ausdrückt, 1 Mol. Bisulfit additionell, ein zweites, aber fester gebunden, vorhanden ist, etwa in Form einer Sulfogruppe an einen Benzolkern (die Bisulfitverbindung färbt Wolle in saurem Bade indigoblau).

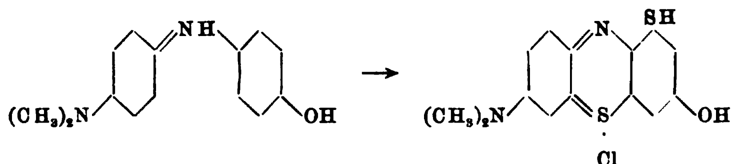
Ein Analogon dafür bietet unter andern die Beobachtung der Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy u. Co. [2]), nach welcher das dem p-Dimethylamido-p′-oxydiphenylamin entsprechende Indophenol schon beim Stehenlassen mit Sulfiten oder schwefliger Säure in eine Leukosulfosäure übergeht:



Darf man demnach mit einiger Berechtigung von obiger Bisulfitverbindung 2 Mol. Sulfit bezw. schweflige Säure abziehen, so

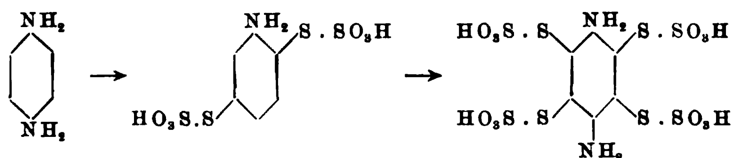
[1]) D. R.-P. 134947 v. 19. August 1900, 136188 v. 8. November 1900, 135952 v. 22. September 1901, 133481 v. 30. März 1901. — [2]) D. R.-P. 129024 v. 2. Mai 1901, 132221 v. 20. Juli 1901.

kommt man für das Immedialreinblau zu der Konstitutionsformel eines geschwefelten Thiazinfarbstoffs, etwa:



wobei es natürlich dahingestellt bleiben muß, in welche Stelle die SH-Gruppe eintritt und ob nicht in dem Farbstoffe selbst eine Verkettung zweier Moleküle durch Disulfidbildung anzunehmen ist.

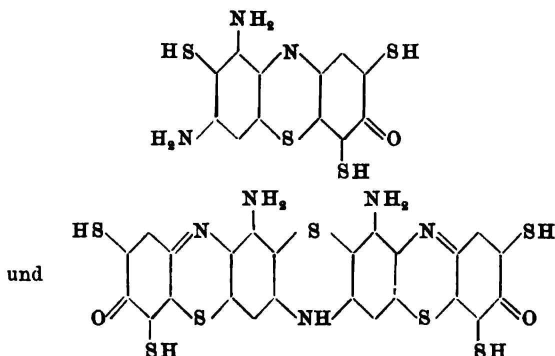
Die leichte Bildung derartiger geschwefelter Benzolderivate bezw. des Thiazinkomplexes kann nach den bisherigen Erfahrungen — Entstehung von Methylenblau und Lauthschem Violett aus p-Phenylendiaminderivaten und H_2S, von Diamidoleukothionolin aus Diamidophenol, Schwefelnatrium und Schwefel [1]) u. s. w. — nicht auffallen. (Von neueren Beobachtungen dieser Art sei hier erwähnt die Bildung einer p-Phenylendiamindi- und -tetrathiosulfosäure aus p-Phenylendiamin, Thiosulfat und Oxydationsmitteln, bei welcher schließlich alle freien Benzolwasserstoffatome durch Schwefel substituiert werden [2]):



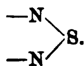
Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß bei zahlreich ausgeführten Synthesen von blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminderivaten geschwefelte Thiazinderivate entstehen, die sich in ihrem Farbstoffcharakter um so mehr den bekannten Thiazinfarbstoffen nähern werden, je einfacher ihr Molekül ist und je weniger Schwefel sie enthalten. Immedialreinblau gehört offenbar zu den schwefelärmeren Schwefelfarbstoffen. Bei Immedialdirektblau, Immedialblau und Immedialindon, bei welchen vermutlich Diphenylaminderivate mit freien NH_2-Gruppen das Ausgangsmaterial bilden, sind wohl weitergehende Kondensationsvorgänge anzunehmen, doch haben Formeln, wie sie die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. [3]) aus den Alkylierungsprodukten von Immedialblau abgeleitet haben:

---

[1]) Vgl. Jahrb. 11, 1901, 417. — [2]) D. R.-P. 127856 v. 27. November 1898; The Clayton Aniline Co. — [3]) D. R.-P. 131758 v. 2. Oktober 1900.



vorläufig mangels experimenteller Grundlagen kaum mehr Wert als chemische Spielereien, wenn sie auch einen richtigen Kern enthalten mögen. Nicht ausgeschlossen ist es endlich, daß in diesen Farbstoffen der Schwefel auch noch in einer dritten Bindungsform vorhanden ist, in welcher er durch Reduktionsmittel als Schwefelwasserstoff abgespalten werden kann, ohne daß sich der Charakter der Verbindung wesentlich ändert — nämlich nach Art der Piazthiole



Hierauf weist eine Beobachtung von C. Ris [1]) welcher die Bildung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs aus o-Amidodiphenylamin und schwefliger Säure konstatieren konnte.

Sehr wahrscheinlich scheint es endlich, daß allgemein die schwarzen Schwefelfarbstoffe im Vergleich zu den blauen aus Diphenylaminderivaten erhaltenen wesentlich höher molekular sind und zu ihnen etwa in einem ähnlichen Verhältnis stehen, wie Primulinbasen zu Dehydrothiotoluidin.

Hinsichtlich der Darstellungsmethoden dieser Farbstoffe sind nicht unwesentliche Fortschritte zu konstatieren. Das frühere, zuerst von Vidal angegebene Verfahren bestand einfach darin, das betreffende Ausgangsmaterial mit Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) und Schwefel auf hohe Temperatur und schließlich bis zur Trockne zu erhitzen, worauf das trockne Reaktionsprodukt meist als solches zum Färben benutzt wurde. Diese schablonenhafte und rohe Methode führte, schon wegen unvermeidlicher Ungleichmäßigkeit des Erhitzens, stets zu Gemischen, deren Trennung in einzelne Bestandteile kaum ausführbar war. Neuerdings hat man dieselbe in vielen Fällen modifiziert und namentlich den Einfluß berücksichtigt,

---

[1]) Bull. Soc. Mulhouse 1902; vgl. auch Teer- u. Farbenchemie I.

den die Temperatur, die Konzentration und die Dauer des Erhitzens ausüben. Dabei entstehen, wie zu erwarten, häufig aus ein und demselben Ausgangsmaterial je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedene Farbstoffe.

So liefert p-Amido-o¹p¹-dinitrodiphenylamin mit Schwefelnatrium und Schwefel bei 140 bis 160° dunkelblaue, bei 160 bis 180° blau- bis grünschwarze, bei 240° olive gefärbte Produkte [1]).

o-p-Dinitro-p¹-oxydiphenylamin liefert in der Schwefelnatriumschmelze bei 160° Immedialschwarz, beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung [2]) von Natriumtetrasulfid (Na_2S_4) auf 135 bis 145° bildet sich ein blauer Farbstoff, der sich aus der Reaktionslösung kristallinisch(?) abscheidet.

Aus o-p-Dinitrophenol entsteht in der Schwefel-Schwefelnatriumschmelze ein Farbstoff, der, wie das Vidalschwarz, einer Nachbehandlung mit Chromat auf der Faser bedarf. Beim Erhitzen mit Thiosulfatlösungen unter Druck auf 150 bis 170° resultiert ein direkt schwarz färbendes Produkt [3]), desgleichen beim Kochen mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium [4]).

Ähnliche Differenzen in Bezug auf das Endprodukt sind noch in zahlreichen anderen Fällen beobachtet worden.

Die nach diesen Methoden erhältlichen Schwefelfarbstoffe sind in der Reaktionsmasse fast stets in reduzierter Form in Schwefelnatrium löslich vorhanden und können aus dieser Lösung durch Säuren oder durch Einblasen von Luft ausgeschieden und dadurch von anderweitigen Verunreinigungen, Salzen u. s. w. isoliert werden. Für die Verwendung zu Färbezwecken müssen sie dann allerdings wieder in Schwefelnatrium gelöst werden.

Als Ausgangsprodukte für die Darstellung dieser blauen bis schwarzen Schwefelfarbstoffe werden nach wie vor mit Vorliebe entweder Diphenylaminderivate gewählt oder aromatische Verbindungen, wie Nitro- und Amidophenole, p-Diamine u. s. w., bei deren Verarbeitung eine intermediäre Bildung von Diphenylaminderivaten mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. Von neuen Patenten wären hier hervorzuheben: J. R. Geigy [5]), Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe aus p-Dimethylamido-p¹-oxydiphenylaminsulfosäure; Badische Anilin- u. Sodafabrik, Darstellung eines violetten Farbstoffs [6]) aus der Amidoindaminthiosulfosäure bezw. dem

---

[1]) R. Lauch, engl. Pat. 11733, 15708 v. 3. August 1901, franz. Pat. 310713 v. 10. Mai 1901. — [2]) D. R.-P. 132424 v. 13. März 1900, Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. — [3]) D. R.-P. 136016 v. 19. Dezember 1901, chemische Fabrik vorm. Sandoz. — [4]) D. R.-P. 127835 v. 7. Dezember 1899, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — [5]) D. R.-P. 129325 v. 11. Mai 1901, 135410 v. 17. Dezember 1901. — [6]) D. R.-P. 135563 v. 2. Mai 1901.

Thiazin, das man aus Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und m-Phenylendiamin erhält; eines grünen Farbstoffs [1]) durch Einwirkung von Trithiokohlensäure und Schwefel auf Methylenviolett; Kalle u. Co. [2]), Darstellung blauer, bezw. graugrüner Farbstoffe, die bei der Oxydation auf der Faser mit Wasserstoffsuperoxyd ein reines Blau liefern, aus den thioharnstoffartigen Verbindungen, die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Nitro-o-amido-p^1-oxydiphenylamine erhalten werden.

Schwarze Schwefelfarbstoffe wurden dargestellt von Kalle u. Co. [3]) aus o-p-Dinitro-p^1-oxydiphenylaminkarbonsäure und deren Homologen, sowie aus o-p-Dinitro-p^1-amidodiphenylamin [4]); von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [5]) aus o-p-Dinitro-p^1-oxy-m^1-chlordiphenylamin; von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik aus o-p-Dinitro-m-p^1-dioxydiphenylamin [6]), sowie aus Einwirkungsprodukten von p-Amidophenolen auf Dinitrotrichlor- bezw. Trinitrodichlorbenzol [7]); von E. Köchlin [8]) aus den Phenylnaphtylaminderivaten, die durch Einwirkung von Chlordinitrobenzol auf α-Naphtylaminsulfosäuren oder auf α-Amidonaphtole entstehen. Hierher gehören ferner die Verfahren zur Darstellung schwarzer Farbstoffe, welche der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin patentiert wurden [9]) und die darin bestehen, Dinitrooxydiphenylamin in molekularer Mischung mit m-Diaminen, p-Amidophenol, Diamidophenol, Pikrinsäure, Pikraminsäure u. s. w. der Einwirkung von Schwefelnatrium und Schwefel zu unterwerfen. Indophenole, die ganz allgemein aus p-Amidophenol einerseits und aromatischen Aminen und Phenolen andererseits erhalten werden können, bilden das Ausgangsmaterial für blaue und schwarze Farbstoffe in einem wichtigen, viel umfassenden Patent der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [10]), während die Société anonyme des matières colorantes de St. Denis [11]) das Indophenol aus p-Phenylendiamin und α-Naphtol oder eine molekulare Mischung beider Verbindungen auf schwarze Farbstoffe verarbeitet.

Olivgrüne bis grüne Schwefelfarbstoffe wurden ferner erhalten von der Basler chemischen Fabrik [12]) aus p-Nitrophenol

---

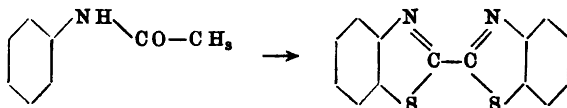
[1]) D. R.-P. 138255 vom 19. Dezember 1901. — [2]) D. R.-P. 139099 vom 19. Juli 1901, 139679 vom 4. Dezember 1901. — [3]) D. R.-P. 129885 vom 24. Februar 1899, 133940 vom 16. März 1899. — [4]) D. R.-P. 134704 vom 21. September 1900. — [5]) D. R.-P. 128725 v. 26. Mai 1900. — [6]) D. R.-P. 135635 v. 26. November 1900. — [7]) D. R.-P. 127441 v. 22. März 1901, 137108 v. 19. November 1901. — [8]) D. R.-P. 129738, 131469 v. 13. März 1901. — [9]) D. R.-P. 135738 v. 25. Juni 1899 (L. Cassella u. Co.), franz. Pat. 290284 v. 26. Juni 1899, 292956 v. 30. September 1899, 299790 v. 28. April 1900, 306178 v. 11. Dezember 1900. — [10]) D. R.-P. 132212 v. 14. Dezember 1898. — [11]) D. R.-P. 125582 v. 22. Februar 1899, 131999 v. 30. April 1899. — [12]) D. R.-P. 133043 v. 13. August 1901.

und Dichlorazobenzol (aus p-Nitrochlorbenzol und alkoholischer Natronlauge), von der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz [1]) aus Alphylsulfon-p-amidophenolen (Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf p-Amidophenol), von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [2]) aus Nitro- und Oxybenzyl- und -benzylidenbezw. Formaldehydderivaten aromatischer Nitroamine, Amidophenole u. s. w., von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik [3]) aus p-Nitranilin. Die Entstehung nach Grün nuancierter Farbstoffe wird durch die Anwesenheit von Kupfer oder Kupfersalzen in der Schwefelnatriumschmelze häufig begünstigt.

Neben obigen schwarzen, blauen bis grünen und olivgrünen Schwefelfarbstoffen ist in älteren und neueren Patenten auch noch eine große Anzahl von gelbbraunen bis braunen beschrieben, die zum Teil gleichfalls aus Diphenylaminderivaten erhalten wurden. Dieselben scheinen sich namentlich dann zu bilden, wenn in Diphenylamin substituierende Gruppen sich in der m-Stellung zu —NH— befinden. Der Farbcharakter dieser braunen Schwefelfarbstoffe ist ein so völlig anderer, daß analoge chemische Vorgänge bei ihrer Bildung kaum anzunehmen sind und ein Zurückführen auf Thiazinfarbstoffe wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

In welcher Bindungsform jedoch der Schwefel in derartigen Farbstoffen enthalten (abgesehen wohl von SH-Gruppen, die vielleicht den färberischen Charakter bedingen), entzieht sich mangels jeder analytischen Grundlage vorläufig der Diskussion, und nur in speziellen Fällen sind mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutungen zulässig.

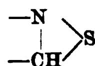
Wenn man sieht, daß p-Phenylendiamin mit Schwefelnatrium und Schwefel einen schwarzen, Acetyl-p-phenylendiamin dagegen einen gelbbraunen Schwefelfarbstoff liefert, liegt es nahe, im letzteren Falle an Beteiligung der Acetylgruppe an der Reaktion zu denken und sich der von A. W. Hofmann beschriebenen Überführung von Acetanilid in Oxalyl-o-amidophenylmerkaptan



zu erinnern. Ähnliche Vorgänge spielen sich vielleicht bei der von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik [4]) beschriebenen Bildung brauner Farbstoffe aus Dinitroacetanilid ab. Allerdings läßt sich auch Dinitranilin selbst unter geeigneten Bedingungen zu

[1]) D. R.-P. 128815 v. 29. Mai 1901. — [2]) D. R.-P. 135335 v. 4. Januar 1900. — [3]) D. R.-P. 128088 vom 24. Mai 1901. — [4]) D. R.-P. 126965 vom 1. März 1901.

braunen Farbstoffen verarbeiten [1]). In andern Fällen können an den Benzolkern gebundene Kohlenstoffseitenketten eine analoge Rolle spielen. So entstehen sehr schöne gelbbraune Schwefelfarbstoffe nach J. R. Geigy u. Co. [2]) aus den Monoformyl-, Acetyl-, Succinyl- oder Phtalylderivaten des m-Toluylendiamins. Hier nehmen die Erfinder eine neue chromophore Gruppe



an, die als „Akrithiolgruppe" bezeichnet wird und sich zum Piazthiol verhält, wie Akridin zu Azin. Derartige Anschauungen wären auch für die Bildung brauner Farbstoffe zulässig, die nach Beobachtungen der Badischen Anilin- u. Sodafabrik [3]) aus Nitro- und Dinitrobenzylsulfosäuren erhalten werden können.

Braune Schwefelfarbstoffe wurden ferner von W. Epstein [4]) dargestellt aus Di- und Tetranitrotetramethylbenzidin; m-Dinitrobenzidin und Tetranitrodiphenyl [5]) liefern bei der Einwirkung von Schwefelnatrium und Schwefel schwarze Farbstoffe.

Gelbe Schwefelfarbstoffe erhielten L. Cassella u. Co. [6]) durch Behandeln der Reaktionsprodukte aus m-Toluylendiamin und Schwefel (bei 220°) mit Sulfiden.

---

[1]) D. R.-P. 125586 v. 18. Dezember 1900, 126964 v. 16. Dezember 1900, 128659 v. 19. März 1901, 125587 v. 10. Januar 1901, 138839 v. 19. Juni 1902. — [2]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 138858 v. 27. Februar 1902, 139807 v. 18. Januar 1902, Dr. R. Lauch. — [3]) D. R.-P. 131725 vom 4. September 1901, 135636 vom 17. Dezember 1901. — [4]) D. R.-P. 126165 v. 4. Dezember 1900, 131874 v. 12. Mai 1901. — [5]) D. R.-P. 125599 v. 27. Mai 1900, 129147 v. 15. Juni 1901. — [6]) D. R.-P. 139430 v. 13. März 1902.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedländer.

Am 13. September 1902 starb im Alter von 52 Jahren J. J. Hummel, Professor am Yorkshire College in Leeds, dessen Färbereiabteilung er seit 1879 leitete. Die zahlreichen Arbeiten, die er über fast alle Zweige seines Spezialgebiets veröffentlichte, sichern ihm unter seinen Fachgenossen ein dauerndes Andenken. In weiteren Kreisen bekannt wurde er durch die Herausgabe eines Handbuches „The Dyeing of Textile Fabrics“, das eine von Lehrern wie Schülern lebhaft empfundene Lücke in der Literatur ausfüllte und, ins Deutsche, Französische, Italienische und Spanische übersetzt, in zahlreichen Auflagen weite Verbreitung gefunden hat.

Literatur. Als wichtigstes Ereignis ist hier die Gründung einer neuen Färberzeitung zu begrüßen, die sich von dem Färbermeisterniveau der meisten bisherigen (dessen Berechtigung keineswegs bestritten werden darf), vorteilhaft unterscheidet. Die von Dr. A. Buntrock in Karlsruhe herausgegebene Zeitschrift für Farben- und Textilchemie[1]) läßt sich hinsichtlich der Vornehmheit der Ausstattung wie der Reichhaltigkeit des Inhalts nur der bekannten Revue générale von L. Lefèvre an die Seite stellen. Die große Zahl interessanter Originalmitteilungen, die der am 1. Dezember 1902 abgeschlossene Jahrgang enthält, beweist hinlänglich das Bedürfnis, das nach einem Organ für die wissenschaftlich-theoretische Seite der Koloristik in Deutschland bestand.

In gedrängter Kürze enthält das von R. Gnehm und H. Surbeck herausgegebene Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation[2]) eine Fülle von übersichtlich zusammengestelltem Material und wird dadurch namentlich dem Studierenden nützliche Dienste leisten.

---

[1]) Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. — [2]) Berlin 1902, Julius Springer.

Ein ausführliches Lehrbuch der Textilfärberei brachte Dr. A. Ganswindt. Seine Einführung in die moderne Färberei[1]) behandelt die maschinelle Seite der Färberei, Bleicherei u. s. w. besonders ausführlich und illustriert sie durch eine große Zahl (93) sehr instruktiver Abbildungen. In der zweiten Hälfte des Werkes (S. 271 bis 482) wäre vielleicht eine Beschränkung in der Besprechung der chemischen Zusammensetzung der künstlichen Farbstoffe, welchen es an Spezialwerken doch nicht fehlt, am Platze gewesen. Ein zweiter Band, der die speziellen Färbemethoden enthalten soll, ist in Vorbereitung.

Eine Besprechung des Lauberschen Handbuches des Zeugdrucks sowie der chemischen Technologie der Gespinstfasern von O. N. Witt, von welchen neue Lieferungen vorliegen [von letzterem die dritte seit 1888 (!)] sei bis deren hoffentlich bald bevorstehendem Abschluß verschoben.

Von außerordentlichem Interesse, namentlich in nationalökonomischer Hinsicht, ist das Werk von Prof. A. Oppel[2]) „Die Baumwolle nach Geschichte, Anbau, Verarbeitung und Handel, sowie nach ihrer Stellung im Volksleben und in der Staatswirtschaft". Ein Pendant hierzu (in kleinerem Umfange) ist „Die Wollproduktion und der Wollhandel im XIX. Jahrhundert mit besonderer Berücksichtigung von Deutschland" von Dr. W. Seukel[3]).

Franklin Beech[4]), The Dyeing of woolen fabrics, ein Pendant zu dem früher erschienenen Dyeing of cotton fabrics, enthält überdies die Färbeverfahren für Halbwolle, Gloria u. s. w.

Der praktische Woll- und Halbwollfärber von Dr. E. A. Springer[5]), zur praktischen gewerblichen Bibliothek von Huberti gehörig, ist zur Einführung von Anfängern in die Praxis bestimmt.

Die Breitbleiche baumwollener Gewebe[6]) von Dr. Fr. C. Theis behandelt dies gegenwärtig aktuelle Thema in außerordentlich übersichtlicher Weise mit zahlreichen Abbildungen, die sich auf die neueren maschinellen Vorrichtungen beziehen.

Wie in früheren Jahren sind auch diesmal verschiedene zusammenfassende Publikationen der deutschen Farbenfabriken zu registrieren, welche neuerdings kleinere handliche Taschenformate bevorzugen. Hervorzuheben wären hier: Kurzer Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe der Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius u. Brüning (November 1901).

Die Farbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel und deren Anwendung (Januar 1902); Tabel-

---

[1]) Leipzig 1902. Verlag von Bernh. Fr. Voigt. — [2]) Leipzig 1902. Duncker u. Humblot. — [3]) Tübingen. Lauppsche Buchhandlung. — [4]) London 1902. Scott Greenwood u. Co. — [5]) Leipzig. Verlag von Hilmar Klasing. — [6]) Berlin 1902. M. Krayn.

larische Übersicht über Eigenschaft und Anwendung der Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.; Verfahren und Rezepte zur Anwendung der Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. u. a. m.

Spinnfasern.

Seide. In einer Reihe von Aufsätzen behandeln R. Gnehm, O. Roth und O. Tomann[1]) die verschiedenen Methoden der Beschwerung der Seidenfaser, bei welchen aber, namentlich hinsichtlich der Zinnbeschwerung, erhebliche Neuerungen (leider!) nicht zu verzeichnen sind. Dieselben Autoren untersuchten eine Erscheinung, die in den letzten Jahren wiederholt beobachtet wurde, das nachträgliche Auftreten von kleinen Flecken auf namentlich in leichten Nuancen gefärbten Seidenstoffen, ohne daß es ihnen gelungen wäre, die Provenienz derselben (Schweiß?) mit Sicherheit festzustellen. Auch von anderer Seite [P. Sisley[2])] wurden diese Flecke, mit denen ein Mürbewerden der Faser verbunden ist, eingehend untersucht und dabei konstatiert, welche Chemikalien hierbei eventuell in Frage kommen könnten. [Die Ursache des sog. Stocks der Schafwolle konnte dagegen von W. Kalmann[3]), wie zu erwarten, mit Sicherheit auf das Wuchern der Mikroorganismen zurückgeführt werden, die auch außerhalb der Wollfaser auf Gelatine kultiviert und wieder übertragen werden konnten.]

Baumwolle. J. H. Lester[4]) wies darauf hin, daß die bekannten hygroskopischen Eigenschaften, die bei der reinen Baumwolle einen normalen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 8 Proz. bedingen, bei der rohen Faser durch gewisse abkochbare Verunreinigungen bedeutend erhöht werden können, die an sich schon etwa 30 Proz. ihres Gewichts Wasser aus der Luft anziehen.

Seit über die Ursachen der Entstehung von Seidenglanz beim Mercerisieren kaum mehr Meinungsverschiedenheiten bestehen, und auch die Patentfragen der Hauptsache nach durch die Nichtigkeitserklärung der Thomas-Prevostschen Patente abgeschlossen sind, wendet sich das Interesse mehr der Erörterung praktischer Details zu, über welche eine ganze Anzahl interessanter Mitteilungen zu verzeichnen sind. In erster Linie ein ausführlicher Aufsatz von Fr. Beltzer[5]), der das Mercerisieren von Garnen bespricht und auch diejenigen Operationen hervorhebt, die zweckmäßig dem Mercerisieren vorangehen bezw. folgen, um einen möglichst hohen Glanz herbeizuführen, wie Sengen, Bleichen u. s. w.

---

[1]) Färberztg. 1902, S. 133, 150, 170, 184. — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 547, 568. — [3]) Färberztg. 1902, S. 245, 378. — [4]) Journ. soc. chem. Ind. 1902, S. 388. — [5]) Rev. gén. matières color. 6, 25.

Die mathematischen Grundlagen der Mercerisation und ihrer Anwendung auf verschieden scharf gedrehte Fäden aus lang- und kurzstapliger Baumwolle behandelt P. Bourcart[1]). Daß die Ansichten über verschiedene Punkte der praktischen Ausführung nicht immer ganz übereinstimmen — so z. B. über die Frage, ob man nur kalt, oder auch bei höherer Temperatur (dann unter Luftabschluß) mercerisieren darf[2]), ob es zweckmäßig ist, Garne von Anfang an unter Spannung zu mercerisieren oder erst nachträglich zu spannen u. s. w. — darf bei einem Industriezweige, der auf eine so kurze Vergangenheit zurücksieht, nicht wundernehmen. Von Interesse sind die Mitteilungen von H. Grosheinitz[3]), welcher zahlenmäßig feststellte, welche Arbeit aufgewendet werden muß, um die Baumwollfaser während des Mercerisierens auf die ursprüngliche Länge auszudehnen, d. h. mit welcher Kraft sich die Faser beim Mercerisieren zusammenzieht. Dieselbe variiert natürlich bei Geweben mit der Natur und Gewicht desselben, ist aber ungefähr proportional der Laugenkonzentration (bis 38° B.) und beträgt bei den durchschnittlichen Satins, Kalikos u. s. w. etwa 100 kg pro Meter. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Abschnitte eines Gewebes in einen Dynamometer eingespannt und dann mit Natronlauge imprägniert wurden. Eine einfache Vorrichtung zur Bestimmung der Elastizität und Zerreißfähigkeit von Fäden gab J. H. Lester[4]) an.

Die chemische Erzeugung von Kreppeffekten auf Baumwollstoffen durch Mercerisieren behandelt E. C. Kayser[5]) in ihren verschiedenen Ausführungsformen. Im Gegensatz zu früheren Bearbeitern dieses Themas[6]) hält er es im allgemeinen für vorteilhafter, das den Kreppeffekt bedingende lokale Schrumpfen der Fasern durch Aufdruck von Natronlauge hervorzurufen, statt (event. farbige) Albuminreserven aufzudrucken und dann durch Natronlauge zu passieren. Bei farbigen Druckartikeln ist natürlich auf die Alkaliechtheit der betreffenden Farbstoffe zu achten.

Das Streben nach möglichster Vereinfachung und Abkürzung der Operationen hat auch in der Baumwollbleiche zu Versuchen geführt, die bereits zweifellose Erfolge aufzuweisen haben. Das alte Bleichverfahren mit seinem langen Abkochen mit Kalk, Absäuern, Bäuchen mit Soda u. s. w. erfuhr schon durch Thies-Herzig, Gebaur u. a. (durch Einführung von Natronlauge unter Luftabschluß) eine wesentliche Abkürzung. In allen Fällen mußte aber das Bleichgut in den Kessel fest eingepackt werden und Kochfalten (Brüche) waren namentlich bei schwererer Ware infolge

---

[1]) Rev. gén. matières color. 6, 34. — [2]) Vergl. C. Kurz, ibid. 6, 1; L. Lefèvre, ibid. 6, 36. — [3]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1902, S. 30. — [4]) Journ. soc. chim. Ind. 1902, S. 387. — [5]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 362, 390. — [6]) Jahrb. 6, 483; 8, 484.

unregelmäßiger Zirkulation der Flotte keine Seltenheit. Dieselben werden bei den neueren Systemen der Breitbleiche (W. Walther, D. R.-P. 114664 vom 18. August 1899, 126636 vom 1. Januar 1901, Endler-Welter, C. Rigamonti und G. Tagliani) vermieden, wo das mit Natronlauge und etwas Sulfit imprägnierte Gewebe faltenlos eine etwa halbstündige Passage durch luftfreien überhitzten Dampf durchmacht. Eine eingehende Besprechung der beiden letztgenannten Systeme brachte L. Lefêvre [1]). Eine allmähliche Umgestaltung der bisherigen Methoden in dieser Richtung ist wohl sicher zu erwarten.

Über das Bleichen von Leinen, Baumwolle und Holzcellulose mit Permanganat, dessen Preis in den letzten Jahren bekanntlich außerordentlich zurückgegangen ist, und schwefliger Säure berichtet Aug. Schmidt [2]). Für 100 kg gebäuchter Baumwolle genügen 0,5 kg Permanganat in sehr verdünnter 0,003 proz. Lösung. Bei Flachsgarn soll zur Erzielung eines tadellosen Weiß eine mehrmalige Behandlung mit Soda, Permanganat und schwefliger Säure vorgenommen werden (auf 100 kg trockenes Flachsgarn im ganzen 9 kg Permanganat).

Zum Zwecke der Gewinnung langer unbeschädigter Ramiefaser schlägt Joh. Stotz [3]) vor, den Zusammenhang der Fasern vor dem Entholzen durch Frierenlassen und schnelles Auftauen zu lockern; C. Massé und Société française de Ramie [4]) behandeln zur Freilegung der Spinnfasern mit heißen alkalischen Flüssigkeiten (Wasserglas Soda).

Die Angaben von J. Merrit Mathews [5]) über das Verhalten der Schafwolle gegen starke Alkalien, die bekanntlich bei kurzer Einwirkung die Festigkeit und den Glanz erhöhen (unter Entziehung von etwa 85 Proz. des Gesamtschwefels) decken sich im wesentlichen mit den bereits referierten [6]) von Buntrock, Kertesz und C. E. Washburne. Über künstliche Seide brachte E. Thiele [7]) einen zusammenfassenden Artikel, auf den hier verwiesen sei, da die wichtigsten Ergebnisse dieses Industriezweiges schon in früheren Berichten [8]) besprochen wurden.

Färberei und Zeugdruck.

Theorie und Allgemeines. Die neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Färbetheorien sind grossenteils physikalischer Natur

[1]) Rev. gén. mat. color. 1902, S. 207; vergl. auch Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 141, 381. — [2]) Mon. scient. 1902, S. 213. — [3]) D. R.-P. 136979 vom 18. September 1900. — [4]) Engl. Pat. 11855 vom 10. Juni 1901. — [5]) Journ. soc. chim. Ind. 1902, S. 685. — [6]) Jahrb. 1898, 8, 485; 1901, 11, 449. — [7]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 73. — [8]) Jahrb. 1900, 10, 508; 11, 446.

und bewegen sich auf dem Boden der Wittschen Lösungstheorie. Man glaubt, aus der Verteilung von Farbstoff zwischen Faser und Flotte einen Schluß ziehen zu dürfen auf den Zustand, in dem sich nach dem Ausfärben der Farbstoff in der Faser befindet, ohne zu berücksichtigen, daß die animalische (Seiden- und Woll-) Faser nicht mit einem unveränderlichen, in Wasser unlöslichen Lösungsmittel in Parallele gestellt werden kann, da sie während und durch den Färbeprozeß chemisch nachweisbar verändert wird. Arbeiten dieser Richtung brachten Brown und Mac Crac[1]), sowie M. P. Sisley[2]). Weit wichtiger und chemisch sehr interessant ist eine Beobachtung von E. Knecht[3]), die mit der rein physikalischen Färbetheorie in keiner Weise zu vereinbaren ist. Seide entzieht bekanntlich einer wässerigen Fuchsinlösung fast sämtlichen Farbstoff, der wieder von Alkohol bis auf einen kleinen Rest abgezogen wird. Knecht konnte nachweisen, daß der alkoholische Extrakt nicht wie O. N. Witt annahm, unveränderten Farbstoff enthält, sondern eine wasserunlösliche Verbindung desselben mit einem sericinsäureartigen Spaltungsprodukt der Seide, auf dessen Bildung während des Färbens zweifellos das Zustandekommen der Färbung zurückzuführen ist. Ähnlich verhält sich die Wollfaser; wie Fuchsin ferner sämtliche basischen Farbstoffe. Auf analogen Vorgängen beruht vermutlich auch das Färben mit sauren Farbstoffen, da es Knecht gelungen ist, Körper aus der Seidensubstanz herzustellen, welche diese, aber nicht die basischen Farbstoffe fällen. Daß beim Färben meist kein völliges Ausziehen des Farbstoffs stattfindet, erklärt sich leicht aus der nicht vollständigen Unlöslichkeit dieser Verbindungen in heißem Wasser.

Die leimähnlichen Eigenschaften der sog. Lanuginsäure, die in heißem Wasser nicht unbedeutend kolloidal löslich ist, sind neuerdings von R. Gnehm und F. Kaufler[4]) hervorgehoben worden. Dieselben konstatierten an einigen weiteren Beispielen, daß bei dem weit einfacheren Prozeß des Färbens von Baumwolle mit direkt ziehenden Baumwollazofarbstoffen letztere zweifellos in Form ihrer Salze auf der Faser fixiert werden.

Über die letztjährigen Arbeiten auf dem Gebiete der Färbetheorie veröffentlichte G. v. Georgievics[5]) eine dankenswerte sehr übersichtliche Zusammenstellung, die eine Erwiderung von M. Zacharias[6]) hervorrief. Da über die Färbetheorie dieses Forschers noch weitere Mitteilungen in Aussicht stehen, sei ein Referat

---

[1]) Journ. soc. chem. Ind. 1901, S. 1902. — [2]) Rev. gén. mat. color. 1902, S. 89. — [3]) Journ. soc. dyers and colorists 1902, S. 101; Ber. d. d. chem. Ges. 1902, S. 1022. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 345. — [5]) Chem.-Ztg. 1902, S. 680. — [6]) Ibid. S. 289, 371, 372, 680, 729.

darüber wie über die recht animierte Polemik zwischen Zacharias, v. Georgievics und R. Wegscheider[1]) einstweilen verschoben.

Das schon früher[2]) erwähnte Verfahren, Färbungen durch Imprägnieren mit Thiosulfaten lichtechter zu machen, ist von seinem Entdecker P. Krais[3]) näher geschildert. Danach wirkt die Behandlung günstig nur auf Färbungen direkter Baumwollazofarbstoffe (mit Ausnahme der roten und gelben), nicht dagegen bei Wollfärbungen oder bei Färbungen mit basischen Farbstoffen. Spülen hebt natürlich die Wirkung auf. Auch diese bescheidenen Resultate werden übrigens von anderer Seite angezweifelt.

Über das schon referierte[4]) Rolffssche Photogravureverfahren für Druckwalzen, das schnell Verbreitung gefunden hat, machte R. Hartmann[5]) nähere Angaben.

Schwefelfarbstoffe. Für die Baumwollfärberei stehen diese direkt ziehenden Farbstoffe nach wie vor im Vordergrunde des Interesses, namentlich seit es in neuerer Zeit den Farbenfabriken gelungen ist, neben schwarzen und braunen Farbstoffen auch blaue herzustellen, die in jeder Hinsicht mit Indigo konkurrieren können. Immedialdirektblau, Immedialindon von L. Cassella u. Co., Katigenindigo der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. u. a. werden sogar vielfach namentlich in der Buntweberei wegen ihrer größeren Reibechtheit dem Indigo vorgezogen.

Die zur Zeit üblichen Färbeverfahren bespricht A. Paul[6]) in in zwei Artikeln. Die jetzt allgemein adoptierte Methode des Färbens mit Schwefelnatrium wird nicht nur durch die Löslichkeit der Schwefelfarbstoffe in diesem Agens bedingt, sondern namentlich durch die Fähigkeit desselben, die Farbstoffe in lösliche Reduktionsprodukte überzuführen, welche sich auf der Faser (schneller als Indigweiß) zu unlöslichen gefärbten Verbindungen oxydieren; die Anwendung von Quetschwalzen und gleichmäßiges rasches Abquetschen ist zur Erzielung gleichmäßiger Färbungen unerläßlich. Bevorzugt werden jetzt diejenigen Schwefelfarbstoffe, welche keiner Nachbehandlung auf der Faser (mit Chrom- oder Kupfersalzen) bedürfen. Über das Färben von Immedialblau machte F. Stehlin[7]) Mitteilungen. J. R. Appleyard und J. B. Deakin[8]) untersuchten den Einfluß, den verschiedene organische wie namentlich anorganische Schwefelverbindungen (Schwefelnatrium, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, fein verteilter Schwefel) auf die Festigkeit der Baumwollfaser ausüben, da hier und da über Lagerunbeständigkeit

---

[1]) Chem.-Ztg. 1902, S. 289, 371, 372, 680, 729. — [2]) Jahrb. 10, 511 (1900). — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 22. — [4]) Jahrb. 11, 450 (1902). — [5]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 1902, S. 542. — [6]) Ibid. 1902, S. 178. — [7]) Leipz. Färberztg. 1902, S. 1. — [8]) Journ. soc. dyers and colorists 1902, S. 128. — Jahrb. 11, 452.

von Schwefelfärbungen geklagt wurde [1]). Ist eine Nachbehandlung zur Vertiefung der Nuance erwünscht, so empfehlen L. Cassella u. Co. [2]) nicht Chromate, sondern Chromoxydsalze, bei denen keine Faserschwächung beobachtet wird. Mitteilungen über dieses Thema liegen auch von W. Elbers [3]) vor.

Im Gegensatz zum Färben bietet das Drucken von Schwefelfarbstoffen noch immer Schwierigkeiten, auf deren Ursachen schon früher hingewiesen wurde [4]). Die Verwendung von Nickelwalzen [5]), die sich auf galvanischem Wege leicht herstellen lassen und überdies härter und haltbarer sind als die gegen Schwefelnatrium empfindlichen Kupferwalzen [6]), würde sich hier wohl am ehesten empfehlen. Nur schwefelfreie Farbstoffe, wie Claytonschwarz, lassen sich auch auf Kupferwalzen mit Natronlauge oder Wasserglas drucken, wobei die Verdickung wohl die Rolle des notwendigen Reduktionsmittels spielt [7]).

Auch die Herstellung weißer oder farbiger Ätzmuster auf Schwefelfarbstoffen bietet noch Schwierigkeiten. Reduktionsmittel sind, wie zu erwarten, ohne Wirkung. Gegen Oxydationsmittel verhalten sich die verschiedenen Farbstoffe nicht ganz gleich. Melanogen B der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Naphtazarinderivat) wird von denselben Oxydationssätzen angegriffen wie Indigo und eignet sich deshalb als Untergrund für Kupferfärbungen. Bei den meisten Schwefelfarbstoffen wirkt aber erst eine Chlorat-Blutlaugensalzätze [8]), die die Faser leicht angreift und auch nur bei helleren Tönen zufriedenstellende Resultate liefert. Bei Anwendung von chlorsaurer Tonerde hinterbleibt hierbei Tonerde, die mit Beizenfarbstoffen überfärbt werden kann. Das Ätzen von Immedialblau nach dieser Methode beschrieb E. Justin-Müller [9]). Über Druck-, Ätz- und Reservemethoden brachte H. Sansone [10]) eine zusammenfassende Besprechung für Schwefelfarbstoffe.

Um eine Verwendung von Schwefelfarbstoffen auf animalischen Fasern (bezw. Halbwolle, Halbseide) zu ermöglichen, die bei den bisherigen Färbevorschriften mit Schwefelnatrium ausgeschlossen war, schlägt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [11]) vor, dasselbe durch Zusatz von Ammoniaksalzen zum Färbebade in nicht angreifendes Schwefelammonium zu verwandeln.

---

[1]) Jahrb. 11, 452. — [2]) D. R.-P. 127465 vom 28. Januar 1900. Für die Nachbehandlung von Kryogenschwarz soll sich nach D. R.-P. 131961 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik besonders Chrombisulfit eignen. — [3]) Zeitschrift f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 92. — [4]) Jahrb. 11, 452 (1901). — [5]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Patentanmeldung F. 15505. — [6]) R. Fischer, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 176. — [7]) A. Sansone, ibid. 1902, S. 119. — [8]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Franz. Pat. 313413 vom 10. Aug. 1901. — [9]) Rev. gén. mat. color. 1902, S. 271. — [10]) Ibid. 1902, S. 176. — [11]) D. R.-P. 130848 vom 22. Juni 1901.

Anilinschwarz. Über dieses Thema brachte Fr. Beltzer[1]) eine Reihe von sehr bemerkenswerten Aufsätzen, in denen nicht nur die historische Entwickelung, sondern namentlich auch der gegenwärtige Stand dieses so überaus wichtigen Zweiges der Färberei ausführlich geschildert und durch detailliertere der Praxis entnommene Angaben erläutert wird. Neben den bekannten Methoden werden auch neue Vorschläge gebracht, die eine größere Schonung der Faser bezwecken (Verwendung von borweinsaurem Anilin u. a.).

Einen zusammenfassenden Artikel über den gleichen Gegenstand, in welchem auch die Druck- und Reservemethoden eingehend berücksichtigt werden, veröffentlichte H. Schmid[2]).

Ein sehr beachtenswertes Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) bezweckt, die beiden Hauptmängel des Anilinschwarz, die Vergrünlichkeit der Färbung und die mit seiner Erzeugung notwendig verbundene Schwächung der Faser zu umgehen.

Ersetzt man das Anilin durch verschiedene Amidodiphenylaminderivate und die Salzsäure zum größeren Teil durch Essigsäure, so resultiert bei Einwirkung von Chloraten und Kupfersalzen (Schwefelkupfer) ein sehr schönes Schwarz, das unvergrünlich ist, keiner Nachbehandlung mit Chromaten bedarf, sich sehr viel schneller entwickelt als Anilinschwarz und wegen Fehlens größerer Mengen von Mineralsäuren nicht die Faser angreift[4]). Das Produkt, das unter der Bezeichnung Diphenylbase I in den Handel gebracht wird, p-Amidodiphenylamin, ist dreimal so ausgiebig wie Anilin, doch dürfte einer weitergehenden Verwendung vorläufig der wesentlich höhere Preis im Wege stehen. Die Bildung von Anilinschwarz oder Analoga desselben wird verständlich, wenn man sich erinnert, daß das erste Produkt der (alkalischen) Oxydation des Anilins, das bei Einwirkung von verdünnten Säuren in Anilinschwarz übergeht, als Phenyldiimidochinon $C_6H_5—N=C_6H_4=NH$ (Caro) aufzufassen ist.

Die Herstellung von Anilinschwarz auf Schafwolle, für welche ein praktisches Bedürfnis eigentlich kaum vorliegt, hat trotz neuerer Vorschläge[5]) schwerlich Aussicht auf Erfolg.

Zu den schon vorhandenen Chrombeizen für Wolle ist ein neues Präparat von G. Eberle[6]) unter der Bezeichnung Chromalin D auf den Markt gebracht worden. Es entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf Glycerin oder Dextrose bei mäßiger

[1]) Rev. gén. mat. color. 1902, S. 59, 95, 111. — [2]) Chem. Ztg. 1902, S. 261, 271. — [3]) D. R.-P. 134559 vom 4. April 1901. — [4]) E. Ullrich u. V. Fußgänger, Bull. soc. Mulhouse 1902, S. 264. — [5]) Bethmann, D. R.-P. 130309 v. 18. November 1901. — [6]) D. R.-P. 119042, 130678 v. 19. Februar 1899.

Temperatur und enthält offenbar Chromoxyd in Form komplexer organischer Verbindungen, wie sie durchgängig zur Fixierung auf Schafwolle geeignet zu sein scheinen. Über das Präparat, dessen verhältnismäßig geringer Chromgehalt vollständig ausgenützt wird, machte A. Abt[1]) nähere Angaben.

Die Vorzüge bezw. Nachteile der beiden älteren bekannten Zusätze beim Chromieren von Schafwolle, des Laktolins und Lignorosins, von denen sich letzteres einer stark zunehmenden Verwendung erfreut, wurden von A. Flögl und R. Koller[2]), G. Ullrich[3]) und S. Kapff[4]) diskutiert, wobei namentlich die Spinnfähigkeit der damit chromierten Wolle berücksichtigt wurde.

Über die Herstellung von Türkischrot nach dem ursprünglichen, noch jetzt in Ostindien und Java ausgeübten, Verfahren, dem das neuere Altrotverfahren am nächsten steht, liegen von F. Driessen[5]) interessante Mitteilungen vor. Die Fixierung des Öls erfolgt in bekannter Weise durch wiederholtes Imprägnieren der Baumwolle mit einer alkalischen (Asche) Emulsion von Ricinus- und Arachisöl und Einwirkung von direktem Sonnenlicht, wodurch offenbar eine sehr energische Polymerisation und Oxydation der Öle unter Bildung sehr fest haftender lackartiger Substanzen bewirkt wird. Ob gleichzeitig eine partielle Überführung der Cellulose in Oxycellulose, deren Affinität zu Metalloxyden bekannt ist (Witz), stattfindet, muß dahingestellt bleiben. Die Hauptursache bei der gegenwärtig vorgenommenen Färbung von Tonerde aus ihren Salzen ist jedenfalls in der Fähigkeit des so fixierten Öls zu suchen, Tonerde schnell und vollständig zu binden, worauf dann die Faser für den Färbeprozeß mit Alizarin hinlänglich präpariert war. Bei dem indischen und javanischen Verfahren war es bisher rätselhaft, wie sich Türkischrot anscheinend ohne Zuhilfenahme von Tonerdesalzen direkt durch Ausfärben der ölgebeizten Faser mit verschiedenen alizarinhaltigen Pflanzen bilden konnte. Driessen hat dies Rätsel gelöst. Das Ausfärben erfolgt unter Zusatz einiger anderer Pflanzen (dijrak, Symplokos fasciculata; casha, Memecylon tinctorium), in welchen beträchtliche Mengen von Tonerde teils als Tartrat, teils als Sulfat nachgewiesen werden konnten. Beim Färben geht die Fixierung der Tonerde durch die Ölbeize der Alizarinlackbildung voraus. Angesichts dieser großen Verwandtschaft einer sehr gut befestigten Ölbeize zur Tonerde scheint der Versuch nicht aussichtslos auch bei dem modernen Türkischrotprozeß nach dem Steinerschen oder Altrotverfahren die bisher getrennten Operationen des Alaunierens und Ausfärbens zu einer zusammenzuziehen und zu vereinfachen. Vorschläge in dieser Rich-

[1]) Färberztg. 1902, S. 26. — [2]) Ibid. 1902, S. 35. — [3]) Ibid. 1902, S. 119. — [4]) Ibid. 1902, S. 313, 330. — [5]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1902, S. 180.

tung sind von den Farbwerken Höchst[1]) gemacht, welche ölgebeizte Baumwolle mit Alizarin unter Zusatz von ameisensaurer bezw. schwefligsaurer Tonerde oder Chromoxyd in einer Operation ausfärben wollen. Die gleiche Vereinfachung bezweckt E. Knapstein[2]), welcher Natriumaluminatlösungen, die mit Oxysäuren, wie Milchsäure, Weinsäure und ähnlichen versetzt sind, dem Färbebade zusetzt. Praktisch brauchbare Resultate scheinen hierbei aber schwer erreichbar zu sein.

Nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) soll Baumwolle zuerst mit einer Lösung von Natriumaluminat unter Zusatz von zinnsaurem Natron und Ricinusölseife imprägniert, getrocknet und mit (saurem) Tonerdesulfat behandelt werden, woran sich das Ausfärben mit Alizarin und Dämpfen schließt.

Von Dr. Führt[4]) liegt eine Untersuchung über die Reaktion zwischen Oliven- bezw. Ricinusöl und konzentrierter Schwefelsäure und über die Vorgänge vor, die bei Anwendung der so dargestellten Türkischrotöle bei Herstellung von sogenanntem Neurot anzunehmen sind.

Von theoretischem, aber in der angegebenen Form leider kaum von praktischem Interesse ist ein Vorschlag von V. Tedesko[5]) zur Fixierung saurer Wollfarbstoffe (Ponceau u. s. w.) auf Baumwolle. Wie bei einem früher referierten Verfahren[6]) basische Farbstoffe mittels einer schwach sauren unlöslichen Beize (dem Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Resorcin) befestigt werden können, so sollen saure auf einer aus Formaldehyd und Basen (in erster Linie Solidogen, mittels Ammoniak auf der Faser niedergeschlagen) hergestellten basischen Beize fixiert werden. Die entstehenden Farbniederschläge zeigen jedoch keine genügende Waschechtheit.

Über die bisherigen Methoden der Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser (Eisfarben) veröffentlichte Fr. Beltzer[7]) eine zusammenfassende Studie. Neu auf diesem Gebiete sind Chloranisidin P der Badischen Anilin- und Sodafabrik, dessen sehr beständige Diazoverbindung auf Naphtolgrundierung ein lebhaftes stark gelbstichiges Rot erzeugt, sowie Azophorrosa der Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning.

Indigo. Der Konsum an synthetischem Produkt, das gegenwärtig auch von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning

[1]) D. R.-P. 128997 vom 22. Februar 1900, 133719 vom 14. Juni 1899. — [2]) D. R.-P. 127698 vom 27. Oktober 1898, sowie die Angaben über das Verfahren in Färberztg. 1902, S. 300. — [3]) Färberztg. 1902, S. 150. 166. — [4]) D. R.-P. 127375 vom 24. Dezember 1901. — [5]) D. R.-P. 130627 vom 24. März 1900. — [6]) Jahrb. 11, 451 (1901). — [7]) Rev. gén. mat. color. 1902, S. 178.

in größtem Maßstabe fabriziert wird, ist noch immer in der Zunahme begriffen, und die Möglichkeit, mit einem chemisch reinen Farbstoff arbeiten zu können, veranlaßte eine ganze Reihe von technisch anregenden Untersuchungen, die sich mit dem Naturprodukt kaum hätten ausführen lassen.

In Fortführung ihrer interessanten Arbeiten über die Indigoküpe [1]) konstatierten A. Binz und F. Rung [2]), daß in der Hydrosulfitküpe die Steigerung der Alkalität eine Abnahme der Intensität der Ausfärbung bedingt. Eine Veränderung der Alkalität tritt aber sehr leicht dadurch ein, daß sich Hydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) zu Pyrosulfit ($Na_2S_2O_5$) oxydiert, welches Alkali unter Bildung von neutralem Sulfit absorbiert. Dieser Vorgang erklärt zum Teil die ungleichmäßigen Resultate, welche häufig beim Färben in Hydrosulfitküpen beobachtet werden, und die es bisher erschwert haben, dieser idealsten aller bisherigen Küpen die ihr zukommende Verbreitung zu sichern. Dazu kommt, daß die Anwesenheit von Neutralsalzen in der Küpe ($NaCl, Na_2SO_4$) bei möglichster Neutralität zwar ohne Einwirkung sind, bei geringem Alkaliüberschuß aber die Fixierung sehr beschleunigen. Neutralisiert man das Alkali vollständig oder säuert schwach an, indem man der Küpe unmittelbar vor dem Gebrauch Bisulfit oder schweflige Säure zufügt unter Zusatz von kolloidalen Substanzen, wie Leim, Gummi, Stärke, die eine Ausscheidung von Indigweiß verhindern oder verzögern, so läßt sich der Indigogehalt einer solchen Küpe mit einem Zuge fast vollständig entziehen, und man kann in einer Operation Färbungen von einer Intensität erzielen, die man bisher nur durch mehrere Züge erhalten konnte [3]).

Überdies sollen sich die Färbungen dieser sauren Küpe durch eine hervorragende Reib- und Walkechtheit auszeichnen. Ein ähnliches Resultat will die Badische Anilin- und Sodafabrik [4]) durch Zusatz von Borsäure zu einer alkalischen Hydrosulfitküpe bis zum Eintreten einer sauren Reaktion erzielen, wobei eine stark fluoreszierende Lösung von Indigweiß entsteht, die sich an der Luft oxydiert. Inwieweit diese neuen Methoden das bisherige Küpenverfahren beeinflussen werden, bleibt abzuwarten.

C. Kurz [5]) hat die interessante Beobachtung gemacht, daß Tannin mit Indigweißlösungen ziemlich luftbeständige weiße Niederschläge (Tannindigotin) gibt. Infolgedessen wirkt Tannin aufgedruckt als Reserve beim Küpen und liefert weiße Muster, die

---

[1]) Jahrb. 9, 452 (1899). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 616. — [3]) Franz. Pat. 299921 vom 1. April 1900, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning. — [4]) D. R.-P. 137884 vom 7. März 1902. — [5]) Färberztg. 1902, S. 117; Rév. gén. mat. color. 1902, S. 76.

sich durch Zusatz basischer Farbstoffe zur Druckmasse und nachheriges Dämpfen in beliebig bunte verwandeln lassen.

Über die üblichen Reserve- und Ätzverfahren für Indigo berichteten E. Clayton[1]) und W. G. White[2]). Letztere werden gewöhnlich durch Aufdruck von neutralem Chromat und Passieren durch eine warme Lösung von verdünnter Schwefelsäure + Oxalsäure vorgenommen, wobei die freiwerdende Chromsäure an den bedruckten Stellen Indigo fortoxydiert. Über die Rolle der Oxalsäure, die hierbei für einen raschen Verlauf der Reaktion (10 bis 15 Sek.) absolut notwendig ist, wurde schon viel geschrieben. Nach einer schon vor längerer Zeit (1894) geäußerten Ansicht von W. G. Schaposchnikoff bedingt sie die Entstehung von aktivem Sauerstoff nach der Gleichung $2 CrO_3 + 2 H_2O + C_2H_2O_4 = 2 CO_2 + O_2 + 2 Cr(OH)_3$. Zur Prüfung dieser Theorie haben W. G. Schaposchnikoff und W. Michireff[3]) von neuem die Versuchsbedingungen eingehend geprüft, wieder konstatiert, daß sowohl Schwefelsäure wie Oxalsäure zum Gelingen einer schnellen Ätzung notwendig sind, sowie die Grenzen festgestellt, innerhalb deren die Mengenverhältnisse von Oxalsäure und Schwefelsäure variiert werden können. Auch wurde die Schwächung zahlenmäßig festgestellt, welche die Faser hierbei erleidet. Die Herstellung von p-Nitranilinrot auf Indigo bespricht E. C. Kayser[4]). Für Indigodrucke mittels o-Nitrophenylmilchsäureketon (Indigosalz T) wurde dasselbe bisher zur Überführung in einen löslichen Zustand vor dem Aufdrucken in seine Bisulfitverbindung übergeführt (Kalle u. Co.). Nahezu denselben Effekt erreicht man auch durch Zusatz von Essigsäure zur Druckmasse[5]).

Für das ältere Verfahren des Indigodrucks, Aufdrucken von Alkali, Indigo und Glukose, Stärke u. s. w., sind die notwendig einzuhaltenden Versuchsbedingungen hinreichend festgestellt (Kalle u. Co.), wobei namentlich eine etwas höhere Temperatur beim Dämpfen (105 bis 108°) und luftfreier trockener Dampf von Wichtigkeit sind. Unter diesen nicht ganz leicht einzuhaltenden Bedingungen läßt sich Indigo neben anderen Dampffarben drucken. (Um die Ausarbeitung dieses Verfahrens hat sich namentlich die Farbenfabrik von Kalle u. Co. verdient gemacht. Vergl. hierüber den Aufsatz von Eug. Fischer und H. Alt, Färberztg. 1902, S. 197). Bei Anwendung einer aus Indigo, Olivenöl und Weizenmehlverdickung bestehenden Druckmasse resultiert ein schon früher

---

[1]) Leipz. Färberztg. 1902, S. 17, 44. — [2]) Journ. soc. dyers and colorists 1902, S. 131. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 459, 482. — [4]) Ibid. 1902, S. 258. — [5]) Franz. Pat. 316121 vom 22. November 1901, Société chimique des usines du Rhône.

besprochenes, sehr schönes und echtes Blaugrau, dessen Herstellungsbedingungen von W. Elbers[1]) näher präzisiert wurden.

Bei Beginn des Konkurrenzkampfes zwischen natürlichem und synthetischem Indigo wurde hier und da die Abwesenheit von Indigrot angeblich als Mangel für gewisse Verwendungen empfunden. Diese Klagen sind längst verstummt, und es bedurfte kaum noch der Konstatierung, daß Indigrot nur einen trübenden schädlichen Einfluß auf die Reinheit des Tons ausübt[2]).

Die Wiedergewinnung des beim Spülen geküpter Stoffe abfallenden Indigos (etwa $^1/_5$ bis $^1/_8$ des fixierten) behandeln Mac Lean, Wilson und Halliwell[3]). Bei Verwendung von synthetischem ist auch der wiedergewonnene für weitere Färbungen durchaus rein genug.

[1]) Zeitschrift f. Farben- u. Textilchemie 1902, S. 356. — [2]) Merrit Matthews, Journ. soc. chim. Ind. 1902, S. 222. — [3]) Journ. soc. dyers and Colorists 1902, S. 119.

Photographie.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

Photographische Objektive.

Neue Objektive bringen mehrere Fabriken in den Handel, so z. B. bringt die Rathenower optische Industrie-Anstalt vorm. E. Busch einen neuen Anastigmat, welcher an der Wiener k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt geprüft und als gutes korrekt zeichnendes Objektiv befunden wurde. Der neue Busch-Anastigmat ist dabei relativ billig. Er gehört zum Typus der vierlinsigen symmetrischen unverkitteten Objektive und hat die Lichtstärke von f/7.7 [1]). Voigtländer u. Sohn fabrizieren ein neues anastigmatisches Objektiv, das „Heliar", das bei einer großen Helligkeit (f/4.5) kürzeste Momentaufnahmen gestattet und auch als Projektionsobjektiv sehr gut verwendbar ist [2]).

E. Grün gibt die näheren Daten, die Konstruktion seiner „Flüssigkeitslinsen" (f/2.5) betreffend an; bei denselben werden Flint- und Crownglas, sowie eine Flüssigkeit vom Brechungsvermögen 1.4980 und kleiner Dispersion verwendet. Grün stellte mit solchen Objektiven (Fluid Lens) Porträtaufnahmen bei Gaslicht her. Den Einwendungen Hoeghs [3]) trat Grün entgegen, indem er den Brechungsindex der verwendeten Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen (16 bis 30° C.) bestimmte und nur kleine Schwankungen konstatierte, so daß Temperaturdifferenzen, wie sie bei Gebrauch des Instrumentes auftreten, kaum störend wirken dürften [4]).

Die optische Anstalt von T. A. Berner in Hagen bringt „Satzanastigmate" in den Handel. Diese Objektive erwiesen

---

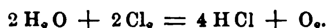
[1]) Photogr. Chron. 1902, S. 409, 457. — [2]) Ibid. 1902, S. 455. — [3]) The Amateurphotographer 1902, p. 440. — [4]) Brit. Journ. of Photogr. 1902, p. 479.

sich bei Prüfung an der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt als lichtstarke, korrekt zeichnende Objektive, welche für Moment-, Porträt-, Landschaft- und Gruppenaufnahmen bestens zu verwenden sind. K. Zeiß in Jena erzeugt ein neues Triplet von der Helligkeit f/6.3, welches er als Tessar bezeichnet.

Taylor u. Hobson versuchten mit ihrer „Cooke-Linse“ ein neues optisches System zu schaffen, das gestattet, Handcameras ohne Veränderung der Cameralänge durch Verschieben der einzelnen Linsen des Objektives, wodurch der Focus geändert wird, einzustellen. Sie nennen diese Objektive „focusing Cooke Lens“.

Photochemische Reaktionen.

S. W. Mellor[1]) studierte die Wirkung des Lichtes auf Chlor genauer. Belichten trockenen Chlors bewirkt keinerlei Steigerung der chemischen Aktivität. Die Verwandtschaft zum Wasserstoff wird durch vorhergegangene Belichtung nicht größer. Feuchtes Chlorgas wird durch Lichtwirkung zersetzt



$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2.$$

Eine Schicht feuchten Chlors vermag Chlorknallgas (H + Cl) vor der chemischen Vereinigung beim Belichten zu schützen, während eine eben solche Schicht völlig trockenen Chlorgases dies nicht vermag.

M. Joniaux[2]) beschreibt seine Versuche zur Ermittelung der Einwirkung von Sonnenlicht auf Chlorsilber bei Gegenwart von Wasserstoff. Die Bildung von Salzsäure erfolgt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit und sehr langsam. Die Bildung wächst mit der Größe der bestrahlten Oberfläche bei gleicher Masse, sonst mit der Gewichtsmenge Chlorsilber. Im Dunklen erfolgt die Reduktion von Chlorsilber durch Wasserstoff erst bei 250° C.

Urannitrat, in Methylalkohol gelöst, ist ebenso wie die Lösung in Äthylalkohol gegen Lichtwirkung sehr empfindlich, indem sich schwarzes Uranoxyd niederschlägt. Oechsner de Coninck[3]).

Eine Lösung von Silbernitrit in neutraler Silbernitratlösung ist lichtempfindlich; beim Belichten scheidet sich ein Silberspiegel aus. Richards u. Heimrod[4]).

Die Lichtempfindlichkeit des Selens wird bekanntlich zu

---

[1]) Proceedings of the Chem. Soc. 1902, p. 169. — [2]) Wiedemann, Beibl. Ann. 1902, S. 70. — [3]) Compt. rend. **131**, 1303 ff. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 319 (1902).

verschiedenen Zwecken: Lichttelegraphie, ferner Photographie u. s. w., verwendet.

Ruhmer[1]) konstruierte eine in eine evakuierte Glasbirne eingeschlossene Selenzelle von sehr hoher Empfindlichkeit und verwendet dieselbe zu Zwecken der drahtlosen Telegraphie.

Ein lichtempfindliches Element (photoelektrische Zelle), bestehend aus zwei Aluminiumdrähten, welche mit Selen überzogen sind und sich in einer Flüssigkeit befinden, konstruierte G. M. Muschin[2]). Die Zelle gibt, wenn der eine Draht in eine dicht anschließende Glasröhre eingeschlossen wird, bei Belichtung einen Strom, der je nach der Intensität des Lichtes variiert.

Untersuchungen über photoelektrische Ströme in Kaliumzellen stellten Elster u. Geitel an[3]).

Charles Soret schreibt über „radiophone Sensibilität des Chlorsilbers“. Ein bis zwei Chromsäureelemente senden einen Strom durch ein Voltameter, das Silberelektroden in HCl-Lösung enthält; im Stromkreis ist ein Galvanometer und ein Telephon eingeschaltet. Die positive Elektrode kann mittels rotierender Scheibe (mit Öffnungen versehen) intermittierend belichtet werden. Die anfängliche Stromstärke nimmt infolge Bildung von AgCl rasch ab, wird aber annähernd wieder hergestellt, wenn das Voltameter in sich kurz geschlossen wird. Durch Belichtung der AgCl-Elektrode wird der Polarisationsstrom verstärkt, doch kommt das Telephon bei intermittierender Belichtung nicht zum Tönen, wohl aber ist das der Fall beim polarisierenden Strom, wenn die Elektrode intermittierend belichtet wird.

Meyer Wildermann[4]) beschreibt ausführlich die Methode der Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit von Phosgen aus Chlor und Kohlenoxyd unter dem Einflusse des Lichtes. Belichtet man das Gemenge, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam auf den konstanten Wert (Induktion). Bei Unterbrechung und Wiederbelichtung ist die Kurve steiler, als wenn man vorher nicht belichtet hatte, und zwar um so mehr, je kürzer die Unterbrechung war. Den Zustand des allmählichen Abklingens der Aktivität bezeichnet Meyer Wildermann als „Deduktion“.

Chaumet[5]) studierte die Wirkung des Lichtes auf verschiedene Edelsteine. Er fand, daß gelbe Diamanten bei mehrstündiger intensiver Belichtung bräunlich werden. — Nach mehreren Stunden ist aber diese Veränderung wieder zurückgegangen. Rubine von Birma fluoreszieren stark, jene von Siam

---

[1]) Photogr. Zentralbl. 1902, S. 177. — [2]) Brit. Journ. Photogr. 1901, p. 626. — [3]) Siehe E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. 4, 136 (1902). — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 257 ff. (1902). — [5]) Compt. rend. 1902, p. 816.

schwach. Da erstere höheren Handelswert haben, ist die Fluoreszenzprobe von praktischem Werte.

P. N. Baikow[1]) stellte Versuche an über die orientierende Wirkung des Lichtes auf die Sublimation gewisser Körper an der Sonne. Der Genannte verwendete Jod, Naphtalin, Kampfer, Benzoësäure, Perchloräthan, Phtalsäureanhydrid und andere Substanzen in Glasgefäßen, welche teilweise durch Asphaltlack vor dem Eindringen des Lichtes geschützt waren. Es zeigte sich, daß das Sublimat sich stets an den am stärksten belichteten Gefäßteilen ansetzte, obgleich diese nicht die kältesten Teile sind.

Studien über die „Photochemie einiger emulgierter Schwermetalle" stellte Lüppo-Cramer[2]) an. Derselbe untersuchte Merkurijodid, Bleijodid, Silbersulfid, Merkurisulfid und Oxyde des Silbers und Quecksilbers. Er fand, daß die rote Modifikation des Quecksilberjodides empfindlicher gegen Licht als die gelbe sei. Die Empfindlichkeit von Gummigelatineemulsionen des roten Jodides ist eine relativ große. Das Bild kann mit Metol-Pottasche-Entwickler leicht hervorgerufen und in der gewöhnlichen Weise fixiert werden. Die Bilder besitzen eine geringe Deckung, das Empfindlichkeitsmaximum liegt zwischen *D* und *E*; bei *G* fällt die Kurve ab, und die Empfindlichkeit ist im Blau und Violett sehr gering.

Bleijodid-Gelatineemulsionen sind sehr unempfindlich. Silbersulfidemulsionen, erhalten durch Zersetzung von Silberthiosulfat in Gelatinelösung, ergaben ein negatives Resultat, indem sie einer photochemischen Reaktion nicht zugänglich zu sein scheinen, sondern, ob belichtet oder nicht, beim Entwickeln stets gleichmäßig reduziert werden.

Quecksilbersulfidemulsionen gestatten bei langer Belichtung eine physikalische Entwicklung des Bildes, das sich aber nicht fixieren läßt.

Die Versuche mit Silber- und Quecksilberoxyden führten zu negativen Resultaten.

Em. Goldberg lieferte Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen[3]); er studierte die Oxydation von Chinin durch Chromsäure im Lichte. Auf das untersuchte Gemisch, welches erhebliche Lichtempfindlichkeit aufweist, wirken nur blaue, violette und benachbarte ultraviolette Strahlen. Der Mechanismus der photochemischen Reaktion unterscheidet sich wesentlich von der im Dunkeln verlaufenden. Es liegt hier eine spezifische Lichtwirkung vor, und man darf keineswegs annehmen, daß das Licht hier nur katalytisch eine auch im Dunkeln ver-

[1]) Chem.-Ztg. 1902, S. 1030—1032. — [2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1903. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 1 (1902).

laufende Reaktion beschleunigt. Im Dunkeln steigt für 10° Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Doppelte bis Vierfache — im Lichte ist die Zunahme viel geringer. Der geringe Temperaturkoeffizient der Lichtempfindlichkeit ist neuerdings als Beweis gegen die chemische Natur des Belichtungsvorganges angeführt worden. Jedoch ist dieser Grund von Goldberg als nicht stichhaltig erklärt worden.

Über die Wirkung des Lichtes auf einige Verbindungen schreibt Archetti [1]). Chloroform reduziert Fehlingsche Lösung unter dem Einflusse des Lichtes. Glycerin reduziert Quecksilberchlorid unter dem Einflusse des Lichtes zu Chlorür und endlich zu Metall. Desgleichen wird Eisenchlorid zu Chlorür bei Gegenwart von Glycerin reduziert.

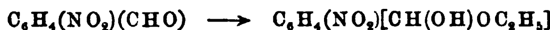
G. Ciamician und P. Silber [2]) untersuchten die chemischen Wirkungen des Lichtes auf eine Anzahl organischer Verbindungen. Nitrobenzol, in Alkohol gelöst, ergab eine Zersetzung unter Bildung von Chinaldin, Anilin und andere Basen. Wahrscheinlich entstehen zuerst Anilin und Acetaldehyd und durch Kondensation des letzteren und Reaktion mit Anilin das Chinaldin und die anderen Basen.

Die drei Nitrotoluole verhalten sich gleich. Doch gab die m-Verbindung zweimal so viel Umsetzungsprodukte als die beiden anderen; unter denselben wurde Methylchinaldin und m-Toluidin nachgewiesen.

o-Nitropiperonal, in Benzol gelöst, gibt im Lichte analog dem o-Nitrobenzaldehyd die o-Nitrosopiperonylsäure.

o-Nitrozimtaldehyd bleibt im Lichte unverändert, desgleichen o-Nitrosobenzoësäure.

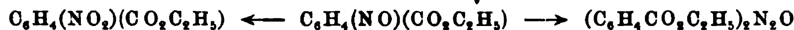
o-Nitrobenzaldehyd, in Benzol gelöst, ergab Nitrosobenzoësäure, in Alkohol gelöst (Methyl- oder Äthylalkohol), wurden sehr komplizierte Gemenge erhalten. Die Hauptwirkung des o-Nitrobenzaldehyds in alkoholischer Lösung unter Einwirkung des Lichtes würde folgendem Schema entsprechen:



$$C_6H_4(NO_2)(CHO) \longrightarrow C_6H_4(NO_2)[CH(OH)OC_2H_5]$$



$$\downarrow$$



$$C_6H_4(NO_2)(CO_2C_2H_5) \longleftarrow C_6H_4(NO)(CO_2C_2H_5) \longrightarrow (C_6H_4CO_2C_2H_5)_2N_2O$$

Ciamician und Silber dehnten ferner in Fortsetzung ihrer Untersuchungen diese auf die Wirksamkeit einzelner Strahlengattungen aus. Zur Isolierung einzelner Bezirke des Spektrums verwandten die Genannten Flüssigkeitsfilter, und zwar 10 proz. alkoholische Kobalt-

[1]) Journ. Chem. Soc. 1902, p. 485. — [2]) III. Mitteilung Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11, I, 277—284 u. IV. Mitteilung ebenda [5], 11, II, 145 ff.

chloridlösung, (blauviolett) kalt gesättigte alkoholische Fluoresceïnlösung, Enzianviolettlösung (rot). Das Ergebnis war, daß in den meisten Fällen die brechbareren Strahlen die wirksamsten waren, während Rot fast keine Wirkung ergab.

Chinon (in Äther) bleibt im roten Lichte unverändert, im blauvioletten tritt nach sechs Stunden Abscheidung von Chinhydron ein.

Ähnlich verhielt sich eine alkoholische Lösung, nur entstand neben Chinhydron Acetaldehyd und Hydrochinon.

Benzophenon (in Alkohol). Rot: unverändert. Blauviolett: es entsteht Benzopinakon.

Benzil (und Alkohol). Rot: schwache grünliche Färbung. Blauviolett: Gelbrotfärbung, Abscheidung von Benzilbenzoïn.

Vanillin (und Alkohol). Rot: unverändert. Blauviolett: Bildung von Dehydrovanillin.

o-Nitrobenzaldehyd (in Benzol). Rot: unverändert. Blauviolett (aber auch schon im gelbgrünen Lichte): Bildung von o-Nitrosobenzoësäure.

Dasselbe in Alkohol: Nur im blauvioletten Lichte trat Bildung von o-Nitrobenzoësäure und des entsprechenden Esters ein.

Dasselbe in konzentrierter Schwefelsäure ergab ebenfalls nur im Blauviolett eine Zersetzung.

o-Nitrosobenzoësäure (in Paraldehyd). Rot: unverändert; Blauviolett: Verbindung $C_9H_7O_8N$, welche noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Jagadis Chunder Bose[1]) schreibt über Spannungstheorie der photographischen Wirkung. Bose entwickelte den Gedanken, daß die photographische Wirkung nicht eine rein chemische Erscheinung darstelle, sondern zugleich auf physikalische Vorgänge („Molekulare Spannung“) zurückzuführen sei. Zur exakten Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Lichtwirkung verwendet Bose die Messung von Leitfähigkeiten und elektromagnetischen Kräften. Die Lichteinwirkung ist entweder eine vorübergehende, in welchem Falle die Elastizitätsgrenze nicht überschritten ist und mehr oder weniger rasch eine Regeneration des früheren Zustandes erfolgt; Sensibilisatoren hemmen die Regeneration oder sie ist eine dauernde. Weiter behandelt der Autor vom Standpunkte der Spannungstheorie die photochemische Induktion, periodische Bildumkehrung, den Unterschied in der Wirkung gleicher intermittierender und dauernder Belichtungen.

Über das Abklingen des latenten Bildes stellte G. Koppmann[2]) Versuche an. Er verwendete Bromsilberpapiere, welche

---

[1]) Proceed. Roy. Soc. London 70, 185 ff. — [2]) Photogr. Wochenbl. 1902, S. 202.

zur selben Zeit gleich belichtet wurden, so daß sofort entwickelte Blätter kräftige Bilder gaben. — Nach 14 Tagen wurden Bilder, welche solchen mit zu kurzer Exposition glichen, nach $3^1/_2$ Monaten nur mehr Bildspuren erhalten.

J. M. Eder setzte seine Untersuchungen über Sensitometrie photographischer Platten fort und veröffentlichte eine IV. Abhandlung in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien über diesen Gegenstand.

Wirkung unsichtbarer Strahlen.

F. Giesel[1]) gibt eine Darstellung der Entwicklung und des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnis der radioaktiven Stoffe. Er teilt diese Stoffe in drei Gruppen:

1. solche, welche intensiv und konstant aktiv sind (Radium, Aktinium),
2. solche, welche schwach und konstant aktiv sind (Uran, Thorium u. s. w.),
3. solche, welche ihre Aktivität mit der Zeit einbüßen (Polonium, bezw. Wismut, seltene Erden aus Uranmineralien, aktives Blei).

Von den neuen Elementen ist nur die Existenz des Radiums sichergestellt. Giesel bespricht ferner die Theorien der Wirkungsweise radioaktiver Stoffe in der Luft.

In einer Mitteilung an die Société française wurde empfohlen, radioaktives Radiumbaryumchlorid als Lichtquelle statt der Leuchtmasse, die beim Warneckeschen Sensitometer verwendet wird, bei Sensitometrie photographischer Platten zu verwenden, wo es den Vorteil großer Konstanz hätte.

Auf eine interessante Arbeit von Rutherford und Soddy, „Die Ursache und Natur der Radioaktivität“, kann hier nur hingewiesen werden[2]). Desgleichen auf die Arbeiten von Curie u. Debierne: Über die durch Radiumsalze induzierte Radioaktivität[3]) und Becquerel: Über die Radioaktivität des Urans[4]). E. Rutherford schreibt über erregte Radioaktivität und die Methode ihrer Übertragung. Nach dem Genannten ist die Erzeugung temporärer Radioaktivität in der Umgebung von Thorium oder Radium eine Funktion ihrer Emanation. Aus der Diffusionsgeschwindigkeit folgert er, daß Radium ein Molekulargewicht zwischen 40 und 100 haben müsse.

Goldstein[5]) wies nach, daß das Auftreten von sogenannten

[1]) Photography 1902, p. 136. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1902, S. 174. — [3]) Compt. rend. 133, 931 ff. — [4]) Ibid. p. 977 ff. — [5]) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 73. Vers. II. Teil. I. Hälfte, S. 544.

Nachfarben, welche bei der Belichtung mit Kathoden-, ultravioletten oder Radiumstrahlen nach dem Schmelzen bei verschiedenen Salzen auftreten, von sehr geringen Mengen Verunreinigungen herrühren; so wird z. B. die grüne Färbung von Kaliumsulfat durch minimale Mengen Kaliumkarbonat ($^1/_{25000}$) hervorgerufen.

Spektrumphotographie.

Hartmann und Eberhard[1]) untersuchten das Bogenspektrum unter Wasser und fanden bei diesem Spektrum Linien des Funkenspektrums neben jenen des normalen Bogens.

Lohse[2]) untersuchte mittels Rowland-Gitters und Spektrumphotographie eine Anzahl von Metallspektren, namentlich Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Mó, Pd, W, Ir, Bi, Pb, Zn, U, La, Zr, Ce, Th, Dydim. Das Funkenspektrum des Titans ist reich an kräftigen, ultravioletten Linien und als Leitspektrum in dem Bezirke von $\lambda = 336 — 400\,\mu\mu$ zu empfehlen.

Runge u. Paschen[3]) untersuchten die Strahlung des Quecksilbers im magnetischen Felde mittels Spektrumphotographie.

H. Lehmann[4]) photographierte das Spektrum der Erdalkalimetalle im Infrarot.

Über die Trennung korrespondierender Linienserien im magnetischen Felde schreiben Runge u. Paschen[5]).

Über das Verhalten verschiedener Photometerpapiere gegen das Spektrum beim direkten photographischen Schwärzungsprozesse schrieb Eder[6]). Der Genannte untersuchte eine Anzahl von Photometerpapieren, und zwar das Andresensche Rhodaminbromsilberpapier, Rhodaminchlorsilberpapier, Chlorsilberpapier und Chlorocitratpapier, und gibt Zeichnungen der Schwärzungskurven im Sonnenspektrum. Eder fand die Empfindlichkeit dieser Papiere gegen weißes Tageslicht wie 10:0,6:1 :3—4.

Dreifarbenphotographie.

Spektralanalytische Studien über den photographischen Dreifarbendruck veröffentlichte J. M. Eder in den Denkschriften der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

Der Genannte untersuchte die Reflexionsspektren von jenen Druckfarben, welche für die Zwecke des Dreifarbendruckes in Be-

---

[1]) Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. W. H. Januar 1903; siehe auch über diesen Gegenstand Konen, Ann. d. Phys. 1902, S. 742. — [2]) Publikation des astrophysik. Institutes. Potsdam 1902, 12. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1902, Januar. — [4]) Ann. Phys. [4] 5, 638; 8, 693. — [5]) Arch. phys. Journ. 1902, S. 123. — [6]) Photogr. Korresp. 1902.

tracht kommen (Krapplack, Miloriblau und Chromgelb), und einer aus Zinnober, Chromgelb, Schweinfurtergrün, Ultramarin und Methylviolettlack zusammengesetzten Farbentafel, welche als Probeplatte bei photographischen Aufnahmen für Dreifarbendruck dient, und gibt Zeichnungen der betreffenden Kurven. Er untersuchte ferner die für den Dreifarbendruck in Betracht kommenden Platten mit Hilfe des Spektrographen und unterzog die bei Dreifarbenaufnahmen gebräuchlichen Lichtfilter einer spektralanalytischen Prüfung. Eder empfiehlt als geeignetes Filter für die Herstellung der Gelbdruckplatte mit Bromsilbergelatine eine Methylviolettlösung 1:10000 in 1 cm starker Schicht, welches aber nicht zu lange verwendet werden darf, da der Farbstoff ausbleicht. Für jene der Rotdruckplatte eignet sich bei Verwendung von Erythrosinbromsilberbadeplatten eine Mischung von Ammoniumpikratlösung (1:200) 30 ccm mit Neupatentblau B von Bayer-Elberfeld (1:1000) 15 ccm und Wasser 83 ccm, welches Filter bei Verwendung von Lumières gelbgrünempfindlichen Platten und von Bromsilberkollodion mit Monobromfluoresceïn gefärbt, variiert wird, wie Verfasser zeigte. Für die Blaudruckplatte erwies sich sowohl bei Verwendung von mit Wollschwarz sensibilisierten Trockenplatten als auch bei Äthylviolett-Monobromfluoresceïnbromsilberkollodionplatten eine Lösung von Naphtolorange (Orange II der Badischen Anilin- und Sodafabrik) 1:500 am besten geeignet.

Eder empfiehlt die bereits erwähnte Farbentafel bei Probeaufnahmen und gibt die Resultate der Aufnahmen mit verschiedenen Platten und Lichtfiltern in einer Tafel; er bespricht endlich die Verwendung der Dreifarbennegative für photomechanische Druckzwecke und die für die Aufnahmen geeigneten Objektive.

Sanger Shephard[1]) stellt Dreifarbenphotographien auf Papier in der Weise her, daß er die den drei Grundfarben entsprechenden Negative auf Chromatgelatine, welche auf Celluloid gegossen ist, kopiert. Die Kopien werden mit warmem Wasser entwickelt, mit den betreffenden Farbstoffen inbibiert und unter Wasser auf mit weicher Gelatine überzogenes Papier gepreßt, wobei diese den Farbstoff aufnimmt. Dabei erhält man natürlich ein Bild in der betreffenden Farbe. Die drei in den Grundfarben gefärbten Chromgelatinebilder geben, übereinander gedruckt, ein Bild in Naturfarben. Vidal[2]) erinnert bei diesem Prozesse an die Hydrotypie von Cros[3]), welcher in derselben Weise vorging.

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1902, p. 1015. — [2]) Moniteur de la Photogr. 1903. — [3]) Ibid. 1881, Mai.

Halogensilberemulsionen, Trockenplatten, Films u. s. w.

Versuche zur Herstellung von Trockenplatten, welche mit Pottaschelösung entwickelt werden können, sind wiederholt gemacht worden, ohne daß diese Präparate bisher Eingang in die Praxis gefunden hätten. Derartige Vorschläge wurden früher von Petzold (Baden der Platten in Hydrochinon, Natriumsulfitlösung), in neuerer Zeit von Reiß (Hydrochinonacetonsulfitlösung [1])], von den Farbwerken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld (Edinol-Acetonsulfitlösung [2])] und anderen angestellt, welchen letzteren das Verfahren in Frankreich patentiert wurde.

Auf die Herstellung von Filmbändern und Blattfilms wurde eine Anzahl D. R.-Patente erteilt; so erhielt die Firma Farbwerke vorm. Fr. Bayer in Elberfeld ein Patent auf die Darstellung von Films unter Verwendung von Acetatcellulose an Stelle von Celluloid (D. R.-P. 135474), die Aktienges. f. Anilinfabrikation in Berlin ein solches auf ein Verfahren zum Begießen von Filmsbändern (D. R.-P. 134963), J. Herz u. Co. auf ein Filmschutzband aus transparentem dunklen Papier (D. R.-P. 135475).

Die Neue photographische Gesellschaft, Berlin-Steglitz erhielt ein Patent auf „ein Verfahren zur Verpackung lichtempfindlicher Materialien“, welches in der Verwendung von durch Belichtung und eventuelle Entwickelung für Licht undurchlässig gemachtem lichtempfindlichen Materiale besteht. (D. R.-P. 132693). Sie verwendet z. B. als Schutz für ihr Negativpapier „Nega“, wenn es an Stelle von Rollfilms verwendet wird, belichtetes und entwickeltes „Bromarytpapier“. Als Material zur Herstellung von Filmblättern als Unterlage der lichtempfindlichen Schicht wird in England jetzt eine Lösung von Kollodionwolle und Gelatine in Eisessig, welche mit Alkohol versetzt wurde, verwendet [3]).

Die „Cristoïdfilms“ von Sandell (England) sind Gelatineblätter ohne Papier oder andere Unterlagen; sie werden nach dem Belichten mit Formaline gehärtet und dann wie gewöhnliche Trockenplatten entwickelt, wobei sie sehr klare Bilder geben [4]).

Grimschl [5]) will eine Steigerung der Empfindlichkeit der (kornlosen) Emulsion nach Lippmann dadurch bewirken, daß er dieselbe mit einer Zinkoxydgelatineemulsion überzieht. Die Steigerung der Lichtempfindlichkeit soll ihren Grund in dem Umstande haben, daß durch Reflexion des Lichtes an den weißen Zinkoxydteilchen unregelmäßige stehende Wellen auftreten.

---

[1]) Revue Suisse Photogr. 1902, p. 319. — [2]) Eder, Jahrb. f. Photogr. u. Reproduktionstechnik f. 1903. — [3]) The Amateur Photogr. XXXVI. aus: Phot. Mitteil. 1903, S. 29. — [4]) The Amat. Photogr. 1902, p. 99. — [5]) Phys. Zeitschr. 4, Jahrg. 1902/03, S. 41.

Reiß[1]) fand, daß Bromsilbergelatinetrockenplatten eine Temperatur von + 75° C. kurze Zeit ohne Schaden vertragen, wenn keine Feuchtigkeit zugegen ist. Störende Schleierbildung trat erst nach 24stündigem Erhitzen auf die genannte Temperatur ein.

V. Bellach[2]) bestimmte die Korngröße des Bromsilbers in Emulsionen; er fand bei ungereifter Emulsion 0,0000015 mm² und bei derselben gereiften hochempfindlichen Emulsion 0,0000090 mm². Die Handelsemulsionen sind häufig gemischt. Die Schichtendicke von Trockenplatten wurde von demselben Autor bei gewöhnlichen Trockenplatten = 0,0242 mm, bei Diapositiv und photomechanischen Platten = 0,01 bis 0,02 mm, bei orthochromatischen Platten bis 0,05 mm gefunden.

Bellach konstatierte ferner, daß der Schwärzungsgrad normaler Negativschichten nicht nur durch die Kornzahl pro Volumeinheit, sondern besonders durch die Korngröße bedingt wird.

Mit Bromsilbergelatine überzogene Malerleinwand wird in neuester Zeit von der „Rheinischen Emulsionsfabrik, Köln" in den Handel gebracht[3]).

Hans Spörl erhielt ein D. R.-P. 121158 auf ein Verfahren zum Durchsichtigmachen von Papier und Kartons, die als Unterlagen für abziehbare Gelatinefolien dienen, welches darin besteht, daß man diese Papiere vor der Entwickelung mit Spiritus, Äther, Benzin und dergleichen tränkt, wodurch sie genügend durchscheinend werden, um ein Beobachten des Bildes während der Entwickelung in der Durchsicht zu gestatten.

Entwickeln des latenten Bildes. Entwicklersubstanzen.

J. M. Eder beobachtete, daß bei Entwickelung von Haus aus schleieriger Bromsilberplatten das Licht bald mit anderer Reduktionsgeschwindigkeit geschwärzt wird als der (chemische) Schleier. Der Genannte stellte ferner Untersuchungen an über die Zurückdrängung der Solarisationsgrenze durch verzögerte Entwickelung, ferner durch Behandlung der überexponierten Platten mit Chromsäure vor dem Entwickeln. Für die erstere ist bromkaliumhaltiger Pyro-Sodaentwickler besser geeignet als Edinol Acetonsulfit, welches für diesen Zweck besonders empfohlen wurde[4]). Als Chromsäurelösung für den Zweck des Herabdrückens der Solarisationsgrenze dient eine 1 proz. Kaliumbichromatlösung mit 3 Proz. Schwefelsäuregehalt, in welcher die Platten vor dem Entwickeln 10 bis 15 Minuten gebadet werden, worauf sie sich zu normalen Negativen entwickeln lassen[5]).

---

[1]) Revue Suisse Photogr. 1902, p. 499. — [2]) Apollo 1902, S. 228. — [3]) Photogr. 1902, S. 101. — [4]) Photogr. Korresp. 1902, S. 645—650. — [5]) Ibid. S. 569.

Ein Pyrogallol-Ammoniakentwickler, welcher einerseits Kaliummetabisulfit, anderseits Ammoniumkarbonat enthält, gibt beim Hervorrufen von Chlorbromplatten (Diapositivplatten) schöne, purpurfarbige Töne [1]).

Sehr langsam, aber klar und kontrastreich arbeitende und dabei äußerst haltbare Entwickler erhält man nach O. Brenner [2]), wenn man Metol (10), Natriumsulfit (60) in Wasser (1000) löst, ohne ein Alkali zuzufügen. Der Entwickler ist auch für die modernen Chlorbromentwickelungspapiere (Tula-, Velox-, Lento- und Tardopapier) gut verwendbar. Diese mit relativ wenig empfindlichen Chlorbromsilberemulsionen gegossenen Papiere, welche auch als „Schnellkopier-“ oder „Gaslichtpapiere“ bezeichnet werden, können mit jenen Entwicklern, welche sich zur Entwickelung von Bromsilbergelatinebildern eignen, hervorgerufen werden. Sehr gut geeignet ist für diese Hervorrufung Edinol- und Glycinentwickler.

Griffin u. Sohn empfehlen für ihre Gaslichtplatten und Papiere einen Hydrochinon-Metol-Ammoniumkarbonatentwickler, welcher gestattet, schöne rote und braune Töne zu erzielen [3]). Metol-Hydrochinonentwickler haben sich auch sehr gut zur Hervorrufung des photographischen Bildes auf anderen derartigen Chlorbromentwickelungspapieren wie Lento-, Velox-, Ilfordgaslight-Paper u. s. w. bewährt.

Kopien auf solchen Papieren, welche infolge unrichtiger Expositionszeit zu stark gebrauchten Entwicklers mißfarbig ausgefallen sind, lassen sich durch Überführung der fixierten gewaschenen Bilder in Chlorsilberbilder und nachheriges Entwickeln am Tageslichte in tiefes Schwarz umwandeln. Zur Überführung des Silberbildes in Chlorsilber dient eine 10prozentige Kaliumbichromatlösung (10 ccm), welche mit verdünnter Salzsäure (100 ccm Wasser und 2 bis 3 ccm Salzsäure) versetzt wurde, was Hauberrisser [4]) für Veloxpapier als neue Methode zur Tonung empfiehlt, und wozu bemerkt werden soll, daß die Methode vor 20 Jahren von J. M. Eder beschrieben wurde.

Dr. Lüppo-Cramer [5]) veröffentlichte einen interessanten Beitrag „Zur Photochemie des Jodsilbers“. Nach dem Genannten vertragen seine Jodsilberemulsionen (Gelatine) Entwickler, welche Bromsilbergelatineplatten total schwärzen würden, wie z. B. Amidol-Pottascheentwickler. Mit diesem Entwickler erzielte Lüppo-Cramer eine gute Anfangswirkung. Als Fixiermittel benutzte der Genannte Cyankalium-Natriumsulfitlösungen, aber das Bild war stets dünn und wenig zum Kopieren geeignet.

Eine belichtete Bromsilberkollodionplatte läßt sich durch Baden

---

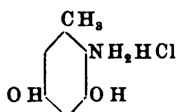
[1]) Photogr. News, August 1902. — [2]) Photogr. Mitteil. 39, 227 (1902). — [3]) Photogr. Chronik 1902, S. 404 aus: „Australian Photogr. Journ.“, April 1902. — [4]) Photogr. Korresp. 1881, S. 111. — [5]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1903.

in Jodkaliumlösung in eine Jodsilberplatte umwandeln, welche dann ebenso wie eine nasse Kollodionplatte physikalisch entwickelt werden kann [1]).

Nach Lüppo-Cramer lassen sich Diapositivplatten nach dem Fixieren durch Behandlung mit einem aus Zitronensäure (50), Metol (10), Wasser (500) und einprozentiger Kochsalzlösung (3), bestehenden Entwickler, welchem auf je 80 ccm 10 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) zugesetzt wird, (physikalisch) entwickeln, und man erhält gut gedeckte Negative, wenn nicht zu lange fixiert wurde [2]).

Die Firma Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. bringt einen Pyrogallolentwickler von sehr guten Eigenschaften in den Handel, welcher statt der Alkalien Glykokollnatrium enthält. Dieser Entwickler wird von der genannten Firma als „Pinakol P" bezeichnet. Pinakolsalz N ist eine 20proz. Lösung von Glykokollnatrium und wird gleichfalls von derselben Firma hergestellt. Es dient als Ersatz der Alkalien in Entwicklern, und man erhält mit dem Präparate rapid und klar arbeitende Entwickler, von denen insbesondere der Pyro-, dann der Brenzkatechin- und der Glycinentwickler zu empfehlen sind.

In England wird eine neue Entwicklersubstanz, das von Edgar S. Barrolet gefundene „Synthol", fabrikmäßig erzeugt. Dieser Körper entspricht nach W. Thomas [3]) bezüglich seiner Zusammensetzung dem Hydrochlorid einer Base, wahrscheinlich des Diamido-Orcinols. Nach dem Genannten kommt dem Entwickler die Formel



zu; der Entwickler wird aus gewissen Flechten, welche die Muttersubstanz des Orcin: $C_6H_3CH_3(OH)_2$ liefern, gewonnen.

E. Valenta [4]) fand, daß Pyrogallol mit ätzenden Alkalien und Natriumsulfit unter Einhaltung gewisser Verhältnisse rapid wirkende und gut arbeitende Entwickler gibt. Geeignet zu diesem Zwecke ist unter den verschiedenen Phenolaten nur das Monokalium- (Natrium-)Phenolat: $C_6H_5ONa(K)$, während die beiden anderen Phenolate, $C_6H_4O_2Na_2(K_2)$ und $C_6H_3O_3Na_3(K_3)$, unbrauchbar zum genannten Zwecke sind.

Als Ersatz des Natriumsulfites bei Herstellung von Entwicklern wurde das Acetonsulfit von Bayer in Elberfeld, ferner in neuester Zeit eine Mischung vom p-Formaldehyd (Trioxymethylen) mit

1) Penrose Pictor. Ann. 1902, p. 125. — 2) Photogr. Korresp. 1903, H. 2. — 3) Amateur Photographer durch Photogr. Mitteilungen 1902, S. 296. — 4) Photogr. Korresp. 1902, S. 703.

Natriumsulfit und Bromkalium, das „Formosulfit“ von Lumière [1]) in Lyon, empfohlen. Das letztere Präparat bildet ein weißes Pulver, welches leicht löslich ist, und kann sowohl als Ersatz des Sulfites, wie auch der Alkalien bei Herstellung verschiedener Entwickler dienen. Einen solchen Pyrogallolentwickler erhält man z. B. aus 100 g Wasser 9 g Formosulfit und 1 g Pyrogallol.

Zum Unlöslichmachen der Schicht von Trockenplatten oder Gelatinepapieren bringt die letztgenannte Firma ein anderes Formaldehydpräparat unter dem Namen Formolène in den Handel; dasselbe stellt ein grauweißes, unangenehm riechendes Pulver dar, das sich in Wasser leicht löst.

Farbenempfindliche Platten. Optische Sensibilisatoren. Strahlenfilter.

Schleussner in Frankfurt a. M. bringt eine neue Sorte orthochromatischer Trockenplatten: „Viridinplatten“, in den Handel. Dieselben sind stark gelbgrün empfindlich und enthalten außer dem Sensibilisator noch einen gelben Farbstoff, welcher als Farbenfilter wirkt.

Miethe führte einen neuen Sensibilisator unter dem Namen „Äthylrot“ in die photographische Praxis ein. Dieser Farbstoff ist ein Cyaninfarbstoff „Äthylisocyanin“ und wurde von Spalteholz zuerst dargestellt. Das „Äthylisocyanin“ löst sich in Wasser und Alkohol und wirkt bereits in sehr geringer Menge (1 : 50000 Badeflüssigkeit) kräftig sensibilisierend im Rot, Gelb, Gelbgrün, so daß man bei mittleren Belichtungen ein fast geschlossenes Band erhält [3]).

Dr. König stellte eine Anzahl von neuen, gleichfalls der Gruppe der Chinolinfarbstoffe angehörigen violetten Farbstoffen her. Einer derselben wird von der Firma vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. unter dem Namen „Orthochrom T“ in den Handel gebracht [4]).

Der Farbstoff ist vorzüglich geeignet zur Herstellung sogenannter panchromatischer Platten. Er sensibilisiert gleich dem Mietheschen Äthylrot Bromsilbergelatineplatten bei kurzer Belichtung im Orangerot, Gelb, Grün u. s. w. kräftig, so daß ein geschlossenes Band von C bis h reichend erhalten wird; vor dem Äthylrot hat dieser Farbstoff den Vorteil, bei gleicher Belichtung etwas weiter ins Rot zu reichen und dabei billiger zu sein.

---

[1]) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1903. — [2]) Photogr. Korresp. 1902, S. 486. — [3]) Chem. Industrie 1903, Nr. 3. — [4]) Orthochrom T kann von der genannten Firma zum Preise von 10 Mk. pro Gramm, das Äthylrot von Perutz in München zu 30 Mk. pro Gramm bezogen werden.

E. Valenta[1]) studierte die Wirkung einiger gelber Farbstoffe als Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine. Die gelben Farbstoffe lassen sich in drei Gruppen bringen: 1. solche, welche nicht oder schwach kontinuierlich sensibilisierend wirken, wie z. B. Polychromin, Säuregelb und viele andere, 2. solche, welche ohne Schwächung der Bromsilberwirkung ein an diese anschließendes Band mit kräftigem Maximum geben, wie z. B. Nitrophenin, Thiazolgelb, Titangelb, und 3. solche, welche als Grünsensibilisatoren wirken, wie z. B. die Akridinfarbstoffe, das Baumwollengelb von Holliday u. Sons und das Kanariengelb derselben Firma, welche Farbstoffe eine scheinbare Verschiebung des Bromsilbermaximums bewirken.

Der Genannte prüfte ferner über 140 Farbstoffe verschiedener Fabriken auf deren Sensibilisierungsvermögen für Bromsilbergelatine- bezw. Kollodionplatten, auf welche umfangreiche Arbeit hier nur verwiesen werden soll[2]).

Über die Veränderungen, welche das Cyanin im Lichte erleidet, berichtet Nutting. Frisch geschmolzenes, metallisch grün glänzendes Cyanin wird im Lichte bleigrau an der Oberfläche, zum Schlusse blauschwarz; Wärme kann diese Wirkung nicht hervorbringen, es ist also reine Lichtwirkung. Dieselbe geht hauptsächlich im Gelben, sowie im benachbarten Rot und Grün des Spektrums vor sich, Blau und Ultraviolett sind unwirksam[3]).

Valenta untersuchte das Verhalten von mit verschiedenen Teerfarbstoffen sensibilisierten Trockenplatten gegen rotes Licht während der Entwickelung und kam zu dem überraschenden Resultate, daß bei vielen Sensibilisatoren, welche die Platten im hohen Grade gegen rotes Licht empfindlich machen, diese Wirkung aufhört, sobald die Platten im Entwickler liegen, so daß man z. B. bei mit Wollschwarz 4 B, Diazoschwarz B H N, Plutoschwarz, Diamantschwarz, Phenylschwarz, Alizarinblaubisulfit und anderen Farbstoffen sensibilisierten Platten bei rotem Lichte den Gang der Entwickelung von Zeit zu Zeit verfolgen kann, ohne befürchten zu müssen, daß die Platten schleiern[4]).

R. W. Wood in Baltimore empfiehlt eine Lösung von Nitrosodimethylanilin als Strahlenfilter für ultraviolette Strahlen — die Lösung dieses Präparates besitzt die Eigenschaft, alle sichtbaren Licht- und Wärmestrahlen mit Ausnahme eines Teiles von Rot, Gelb und von Violett abzuschneiden und die ultravioletten Strahlen durchzulassen[5]).

Strahlenfilter für die Dreifarbenphotographie bringt

---

[1]) Photogr. Korresp. 1902, S. 155. — [2]) Ibid. S. 209, 262. — [3]) The Photogr. Journ. 1902, p. 197. — [4]) Photogr. Korresp. 1902, S. 217 ff. — [5]) Photography 1903, p. 10.

die Firma Voigtländer u. Sohn, in sehr exakter Ausführung in den Handel.

J. N. Ludwig benutzte die Undurchlässigkeit der Lösungen gewisser Teerfarbstoffe für die chemisch wirksamen Strahlen, um die Dunkelkammer beim eigentlichen Entwickelungsprozeß entbehrlich zu machen. Nach dem D. R.-Patente, welches Ludwig[1]) auf sein Verfahren nahm und welches derzeit von der „Coxingesellschaft“ in Berlin ausgenutzt wird, badet man die Platte nach der Belichtung unter Lichtausschluß in der Lösung des Farbstoffes (Coxin = Croceïnscharlach 3 B und einem gelben Farbstoff), bringt sie, wenn vollgesogen, mit der Farbstofflösung in den Entwickler, welcher sich dabei rot färbt, und entwickelt am Tageslicht, wobei das Bild in der Draufsicht beobachtet wird.

Fixieren photographischer Silberbilder.

In Willsons „Photographischem Magazin“ (1902, Januar) wird eine „alkalische Alaunlösung“ als Zusatz zum Fixierbade (zwecks Härtung der Gelatineschicht) empfohlen. Es ist dies nichts anderes als eine Lösung von Natriumaluminat, durch Umsetzung von Alaun mit Natronlauge erhalten.

Bezüglich des Auswaschens fixierter Kopien fand Lumière, daß ein fünfmaliges Wasserwechseln (nach je fünf Minuten) genügt, um ein völliges Auswaschen des Fixiernatrons herbeizuführen, wenn auf eine Kopie 13 × 18 cm 100 ccm Wasser kommen[2]).

Die Genannten schrieben weiter „über die Anwendung verschiedener Oxydationsmittel zur Zerstörung des Fixiernatrons“ behufs Abkürzung des Waschprozesses[3]). Sie untersuchten die Wirkung von Jodwasser, Bromwasser und Jodsäure (zerstören rasch das Fixiernatron, greifen aber das Bild an). Jodate fanden sie ebenso wie die Perchlorate und Chlorate wirkungslos. Hypochlorite wirken rasch oxydierend, greifen aber die Bildstellen an. Natriumperoxyd oxydiert proportional der Stärke der Lösung, diese greift jedoch deren Gelatineschichten stark an, Wasserstoffsuperoxyd oxydiert rasch, ohne die Bilder anzugreifen. Chromsäure oxydiert rasch, greift aber das Silberbild an. Bichromatlösungen wirken langsam. Kaliumpermanganat zerstört Fixiernatron rasch. Kaliumperkarbonat wirkt energisch und gut, aber nur während es sich in Wasser löst. Ammoniumpersulfat zerstört rasch das Fixiernatron, greift aber das Silberbild an; nur in gewissen neutralen Lösungen ist es in dieser Beziehung unschädlich, z. B. bei Zusatz von Alkalikarbonat, Borax, alkalischen Phos-

---

[1]) D. R.-P. 136061 v. 3. August 1901. — [2]) Moniteur de la Photogr. 1902, p. 138. — [3]) Bull. Soc. franç. Phot. 1902, p. 270.

phatlösungen u. s. w. Es kommen nach dem Gesagten für die Praxis nur Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumperkarbonat und Ammoniumpersulfat (neutral oder mit den genannten alkalisch reagierenden Salzen gelöst) in Betracht.

Verstärken und Abschwächen photographischer Silberbilder.

Das mit Quecksilberchlorid behandelte photographische Silberbild wird auch von Thiokarbamid, ferner von Trimethylamin geschwärzt, A. F. Süß[1]).

Henry W. Bennett[2]) stellt Vergleiche mit den verschiedenen Verstärkungsmethoden an und bestätigt die Angabe Eders[3]), daß die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Bromkaliumlösung ausgiebiger sei als jene mit reiner Sublimatlösung, wenn Natriumsulfit zum Schwärzen verwendet wird. Die Verstärkung beträgt in dem Falle 1,1 in den Schatten und 1,4 in den Lichtern; bei der Anwendung des Agfa-Verstärkers wurde eine Verstärkung = 1,34, bei jener des Lumièreschen Jodquecksilbernatriumsulfitverstärkers eine solche = 1,72 erzielt.

Weissenberger[4]) empfiehlt zur Schwärzung der Blei- und der Quecksilberverstärkung auf nassen Platten ein Gemisch der Lösungen von Schwefelnatrium und Ammoniumsulfat. (Eine Lösung von Natriumsulfid allein tut denselben Dienst. Anm. d. Ref.).

Über die Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes durch Natriumsulfitlösung stellte E. Valenta[5]) eingehende Untersuchungen an. Derselbe widerlegt die Behauptung von Hauberrisser, daß hierbei eine Schwefelverbindung des Silbers oder Quecksilbers entstehe und im geschwärzten Bilde vorhanden sei. Er konstatiert in Übereinstimmung mit Chapman Jones[6]), daß das geschwärzte Bild aus metallischem Silber und Quecksilber bestehe, neben welchen Metallen sich ja nach der Dauer der Einwirkung des Schwärzungsbades größere oder geringere Mengen Chlorsilber vorfinden, und stellte auf Grund von Analysen des Schwärzungsproduktes Zersetzungsgleichungen auf.

Zur Abschwächung von Silberbildern hat sich nach B. Homolka[7]) das amidoessigsaure Natrium (Pinakolsalz N, siehe S. 499) geeignet erwiesen. Dasselbe gibt in 20proz. wässeriger Lösung, mit 5 g Ferricyankalium versetzt, eine haltbare Lösung,

[1]) Photogr. Wochenbl. 1902, S. 205. — [2]) Photogr. News 1902, p. 358 u. 376. — [3]) Eder, Photogr. mit Bromsilbergelatine 1903, V. Aufl., S. 246. — [4]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1903. — [5]) Photogr. Korresp. 1902, S. 513. — [6]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1901, S. 23, nach Photogr. News 1890, p. 122. — [7]) Photogr. Korresp. 1903, S. 19 ff.

welche zum Gebrauche mit der 5- bis 10fachen Menge Wasser verdünnt wird. Das Abschwächungsbad kann bis zur Erschöpfung wiederholt benutzt werden.

Silberhaltige Kopierpapiere.

Naumann u. Zimmermann in Leipzig fabrizieren in neuerer Zeit ein Celloidinpapier ohne Barytschicht, „Kronen-Celloidinpapier“. Der Vorteil eines solchen Papieres soll in der geringeren Verletzlichkeit der Bilder bestehen [1]).

Unter dem Namen „Chlorotyppapier“ kommt ein arrowroot-präpariertes Chlorsilberpapier in den Handel, welches etwas Goldsalz in der Präparation enthalten soll. J. Paar [2]).

York Schwartz in Hannover erhielt ein D. R.-P. 138365 auf eine Silberphosphat-Gelatineemulsion, erhalten durch Emulgieren von Silberphosphat bei Anwesenheit von zitronen- bezw. weinsaurem Silber und Silberchlorat. Valenta beschrieb die Herstellung einer Kollodiumsilberphosphatemulsion mit Zitronensäuregehalt für Kopierzwecke bereits 1900 [3]).

Ein selbsttonendes Papier ist z. B. das Anker-Doropapier von Raethel, welches ein Mattcelloidinpapier mit einem gewissen Gehalt an Goldsalz in der Präparation darstellt und in einer schwachen Kochsalzlösung getont werden kann. Auch das sogenannte „Kalona“-Papier der Ilford Comp. ist ein derartig präpariertes Papier („Self toning paper“).

Lumière u. Seyewetz stellten Versuche über „die Veränderung der auf Chlorsilberpapier gedruckten und durch eine Operation getonten und fixierten Bilder“ an. Die Untersuchung ergab folgendes:

1. daß die Hauptsache der Veränderung der Bilder auf Chlorcitratsilberpapier die Anwesenheit von unvollständig entferntem unterschwefligsauren Natron ist, jedoch die Veränderung des Bildes nur in Gegenwart von Feuchtigkeit sich vollzieht;
2. daß die Veränderung bei den mit Gold getonten Bildern, welche unterschwefligsaures Natron enthalten, selbst dann auftritt, wenn die Tonung in neutraler Mischung erfolgt ist, wie bei der Operation, wo Tonung und Fixierung getrennt vorgenommen sind;
3. daß das Fehlen jeglicher Spur von unterschwefligsaurem Natron in dem Bilde eine Gewähr für seine Erhaltung in feuchter Luft ist, selbst wenn das Bild kein Gold enthält,

[1]) Photogr. Korresp. 1902, S. 486. — [2]) Eders Jahrb. f. 1903, aus „Gut Licht“; Lechners Mitteil. 1903, S. 24. — [3]) Eders Jahrb. f. 1901, S. 130.

und wenn dieses aus Schwefelsilber, aus Silber allein oder aus Silber und Blei besteht. Das gelbliche Aussehen der veränderten Bilder erscheint deshalb nicht als Folge der Anwesenheit von Schwefelsilber oder Blei, sondern von der Gegenwart des fein verteilten Schwefels, der von der langsamen Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons herrührt.

Die Schwierigkeit der gemeinsamen Tonung und Fixierung erscheint deshalb nicht beseitigt.

Die Versuche haben in der Tat nachgewiesen, daß getrennt getonte und fixierte Bilder sich ebenso leicht verändern, wie die durch eine einzige Operation getonten und fixierten Bilder, wenn sie unvollständig ausgewaschen und feuchter Luft ausgesetzt worden sind. Das Mittel, die Veränderung getonter Bilder zu verhindern, liegt deshalb darin, daß man das unterschwefligsaure Natron vollkommen entfernt[1]).

Aristopapier läßt sich zur Herstellung von Diapositiven in der Art verwenden, daß man es am Lichte anlaufen läßt (bis zum Schwarzbraunwerden), dann genau wie Pigmentpapier chromiert, trocknet, kopiert, auf Glas aufquetscht und entwickelt. Das fertige Bild kann in einem Tonfixierbade getont werden[2]).

Tonen photographischer Kopien.

Über saure Goldtonbäder mit Thiokarbamidzusatz schrieben A. Helain und E. Valenta. Auf die Verwendbarkeit von Thiokarbamid-Goldlösungen zum Tonen hatte Namias[3]) 1892 aufmerksam gemacht.

Helain[4]) empfiehlt ein solches Bad, aus Kochsalz, Weinsäure, Chlorgold und Thiokarbamid bestehend; dasselbe tont sehr gleichmäßig.

Nach E. Valentas[5]) Versuchen geben Thiokarbamid-Goldchloridlösungen, welche nur so viel Thiokarbamid enthalten, als zur Wiederauflösung des beim Zusetzen der Thiokarbamidlösung anfangs entstandenen Niederschlages (der Formel $(CS\,N_2\,H_4)_2 \,.\, Au\,Cl$ entsprechend) notwendig ist, bei entsprechendem Gehalte an Zitronensäure, Weinsäure und Chlornatrium Tonbäder welche nicht nur sehr gleichmäßig tonen, sondern auch vorzüglich haltbar sind.

Ein Gold-Platintonbad gibt R. Martin[6]) an; dasselbe be-

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1903. — [2]) Photogr. Kunst 1902, Nr. 8. — [3]) Bollettino del. circolo photographico Lombardo de Milan. — [4]) Brit. Journ. Photogr. Mai 1902. — [5]) Photogr. Korresp. 1902, S. 650. — [6]) Ibid. 1902, S. 267.

steht aus Wasser (600 g), Rochellsalz (Kaliumnatriumtartrat) (10 g), Natriumphosphat (10 g), Platinchlorid (1 g) und Goldchlorid (1 g); es soll vorzüglich für Celloidin-Mattpapier geeignet sein.

Zur Tonung von Bromsilberpapierbildern oder von Chlorbromsilberkopien bezw. zur Umwandlung des Silberbildes in ein Platinbild empfiehlt Winthorpe-Sommerville[1]) eine Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 480 g), welche Sublimat (1 g) und Zitronensäure (9 g) enthält.

Ein Platintonbad für kombinierte Gold-Platintonung, welches aus 1 Tl. Kaliumplatinchlorid, 600 Tln. Wasser und 7 bis 15 Tln. Milchsäure besteht, wird zum Tonen von englischem „Mattos-Paper" (Chlorsilber-Auskopierpapier) empfohlen[2]). (Gewöhnlich wird Phosphorsäure zur Herstellung solcher Platintonbäder verwendet. Anmerk. d. Ref.)

Namias fand, daß Oxalsäure an Stelle der Phosphorsäure günstig wirke[3]).

Mercier[4]) empfiehlt die Verwendung von Palladiumkaliumchlorürtonbädern für Mattpapierkopien, und zwar ein Bad aus Wasser (1000), Kaliumpalladiumchlorür (1), Zitronensäure (5) und Chlornatrium (5) für braunschwarze und ein anderes mit noch geringerem Palladiumsalzgehalt (0,5 auf 1500 ccm), welches außerdem Ammoniummolybdat (5) und Zitronensäure (5) enthält für schokoladebraune Töne.

Die Gebrüder Lumière fanden, daß Lösungen von Fixiernatron, welche pentathionsaures Blei enthalten, sehr gut tonen. Ähnlich diesem Salze wirkt das Bleisalz der Di-, Tri- und Tetrathionsäure[5]). Goldsalze bewirken in solchen Bädern das Entstehen sehr kalter Töne[6]).

Ein mit den festen Bestandteilen eines Tonfixierbades präpariertes Papier, welches, in eine entsprechende Menge Wasser gelegt, durch Lösen der Chemikalien ein Tonfixierbad liefert, bringt die Aktien-Gesellschaft Helfenberg i. S. als Tonfixierpapier in den Handel.

Seyewetz und Lumière[7]) stellten Versuche bezüglich Tonung von Silberchlorocitratpapier mit bleihaltigen Goldtonfixierbädern an. Nach diesen Versuchen beschleunigt das Bleisalz die Tonung und führt das Entstehen von Purpurtönen herbei, ohne daß in den getonten und fixierten Kopien Blei nachzuweisen wäre. Es wirkt das Bleisalz demnach nur als Überträger des Goldes auf das Silber.

---

[1]) Photogr. News 1903, p. 227. — [2]) The Amateur Photogr. 1903, S. 156. — [3]) Eders Jahrb. f. 1903. — [4]) Photogr. Chron. 1902, S. 334. — [5]) Photography, April 1902. — [6]) Siehe auch Bull. Soc. franç. Photogr. 1902, p. 318. — [7]) Photogr. Mitteilungen 1902, S. 190. Siehe über diesen Gegenstand auch E. Valenta, Photogr. Korresp. 1892.

Kopierverfahren ohne Silbersalze.

Bezüglich des Stärke-Gummipigmentprozesses von Foxlee finden sich in Wilsons Photogr. Magazine (April 1902) Mitteilungen über Verbesserungen, welche Foxlee an seinem Verfahren vorgenommen hat. Nach demselben wird Papier mit einer Stärkepräparation versehen, indem man es in der gewöhnlichen Weise mit einem 3proz. Stärkekleister überstreicht und trocknen läßt. Das so präparierte Papier wird mit 2proz. Bichromatlösung sensibilisiert und nach dem Trocknen kopiert. Die Bilder werden gewaschen und getrocknet, dann werden dieselben mit einer Präparation, aus einer dicken 30proz. Gummilösung (16), Wasser (24), Glycerin (8) und 10 proz. Schwefelsäure (4) vermengt mit der nötigen Menge Aquarellfarbe bestehend, überstrichen und vertrieben. Nach dem Trocknen legt man das gefärbte Papier mit der Bildseite auf kaltes Wasser, bis die Farbe aufweicht und das Bild sich entwickelt. Dann wird das Bild auf eine Glasplatte gebracht und eventuell mittels eines Pinsels und kalten Wassers fertig entwickelt.

Höchheimer empfiehlt für sein Gummidruckpapier zum Chrombade den Zusatz von Kaliumchlorat. — Die Entwickelung wird mit $^1/_{10}$ proz. Pottaschelösung und 1 Proz. Holzmehlzusatz vorgenommen [1]).

Ein Verfahren, welches ein Mittelding zwischen Gummidruck und Pigmentdruck bildet, ist der sogenannte „Leimdruck“ von H. Dietrich; dasselbe wurde in verschiedenen Zeitschriften in letzter Zeit besprochen [2]).

Zur Durchführung des Prozesses wird Zeichenpapier mit einer alkoholischen Harzlösung getränkt, dann trocknen gelassen, mit der fischleimhaltigen Farbmischung präpariert. Sensibilisiert wird mit Kaliumbichromatlösung, analog wie beim Pigmentdruck kopiert und dann mit kaltem Wasser entwickelt.

H. Silberer bringt auf einem Platindrucke einen Gummidruck mittels „Passer“ auf und erzielt so ganz gute Effekte [3]).

Roux empfiehlt an Stelle des bisher gebräuchlichen Pigmentpapieres für Heliogravürezwecke ein mit Drachenblut stark gefärbtes Pigmentpapier und behandelt das Bild nach der Übertragung auf die Kupferplatte mit Alkohol, wodurch das Drachenblutharz gelöst wird und ein ungefärbtes Bild resultiert, welches eine bessere Ätzung der Schattenpartien gestatten soll [4]).

---

1) Photogr. Kunst 1902, S. 121. — 2) St. Louis and Canadian Photographer 1902. — 3) The Photogramm, März 1902. — 4) Moniteur de la Photogr. 1902, p. 178.

Betreffend die Herstellung von Pigmentpapier (dessen Schicht bekanntlich aus Gelatine, Zucker, Seife und Pigmentfarben besteht) veröffentlichte Duchois nähere Details [1]).

Eine Modifikation des Cyanotypprozesses besteht darin, daß statt der üblichen Ferriammoniumcitrat- Ferricyankaliumpräparation eine solche von Ferricyanammonium, Ferricyankalium, Ferriammoniumcitrat und Oxalsäure, in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, benutzt wird [2]).

Für den Eisengallus-(Tintenkopier-)prozeß benutzt Thorne Baker folgende Präparation des Papieres: Gummi arabicum (15), Weinsäure (2), Kochsalz (9), Ferrisulfat (10) und Wasser (200), und entwickelt mit einer 5proz. Gallussäurelösung. Das Eisengallusverfahren wird in Frankreich Mélagraphie genannt. Sollet [3]).

Kopien in verschiedenen Farben auf Geweben (Leinwand und dergleichen) mittels Eisenbeizen stellt Dahse [4]) in der Weise her, daß er eine gewöhnliche Cyanotypie macht, diese mit Natronlauge in ein Eisenoxydhydratbild überführt und dieses Bild mit geeigneten Beizenfarbstoffen behandelt. (Dies ist allerdings nicht neu; Anmerk. d. Ref.)

---

[1]) Photogr. Times 1902. — [2]) The Amateur Photogr. 1902, p. 432. — [3]) Traité pratique des tirages photographiques. Paris 1902, p. 172. — [4]) Photogr. Mitteil. 1903, Heft 1. Kleine Chronik.

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

L.

M.

S.

T.

Y.

Z.

SACHREGISTER.

A.

C.

D.

E.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druckfehlerberichtigungen.

Seite 84 lies „Schenck“ statt Schenk.

Seite 414 unter Chinonimidfarbstoffe lies „Safranine“ statt Safnanine.

Seite 498, Zeile 21 lies „Lenta“ statt Lento.

Ankündigungen
empfehlenswerter Firmen

im

Jahrbuch der Chemie

herausgegeben von

Prof. Dr. Richard Meyer

12. Jahrgang

1902

Alphabetisches Verzeichnis der Inserenten.